

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/093810 A1

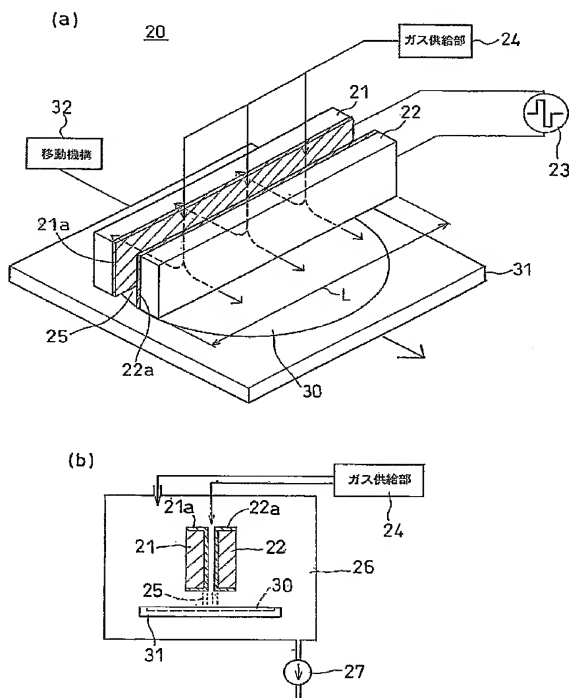
- (51) 国際特許分類: H01L 21/318, 21/31
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006412
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-093870 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 紀文 (FUJIMURA, Norifumi) [JP/JP]; 〒5940041 大阪府和泉

- 市いぶき野 3 丁目 5 番 11-406 Osaka (JP). 早川 竜馬 (HAYAKAWA, Ryoma) [JP/JP]; 〒5998107 大阪府堺市白鷺町 1 丁目 8 番 21 伊集館 302 Osaka (JP). 北畠 裕也 (KITAHATA, Hiroya) [JP/JP]; 〒2790004 千葉県浦安市猫実 1-15-14 高津マンション 305 号室 Chiba (JP). 上原 剛 (UEHARA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台 32 番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 屋良 卓也 (YARA, Takuya) [JP/JP]; 〒3004292 茨城県つくば市和台 32 番地 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP).
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 4 丁目 3 番 20 号 神谷町 MT ビル 19 階 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING OXYNITRIDE FILM AND NITRIDE FILM, OXYNITRIDE FILM, NITRIDE FILM AND BASE MATERIAL

(54) 発明の名称: 窒化膜及び窒化膜の形成方法、形成装置、窒化膜、窒化膜、及び基材



(57) Abstract: Uniform nitride film and oxynitride film are formed by low-temperature and high-speed nitriding, not dependent on nitriding time and nitriding temperature of nitriding reaction. A solid dielectric is arranged on at least one opposing plane of a pair of counter electrodes under a pressure of 300 (Torr) or more. A nitrogen gas including an oxide of 0.2% or less is introduced between the pair of counter electrodes so as to apply a magnetic field, and N_2 (2nd p.s.) or N_2 (H.I.R.) activated species plasma is obtained. The plasma is brought into contact with an object to be processed and the nitride film/oxynitride film is formed on the surface of the object to be processed.

(57) 要約: 窒化反応の窒化時間・窒化温度の依存性がなく、かつ低温・高速窒化が可能で均一な窒化膜及び酸窒化膜を形成する。圧力 300 (Torr) 以上の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に 0.2% 以下の酸化物を含む窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られる N_2 (2ndp.s.) 又は N_2 (H.I.R.) 活性種プラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜/酸窒化膜を形成する。

32... SHIFTING MECHANISM
24... GAS SUPPLYING PART



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸窒化膜及び窒化膜の形成方法、形成装置、酸窒化膜、窒化膜、及び基材

技術分野

本発明は、大気圧近傍の圧力条件で酸窒化膜又は窒化膜を形成する酸窒化膜又は窒化膜の形成方法、その形成装置、これら形成方法若しくは形成装置を用いて製造される酸窒化膜並びに窒化膜、及びこれら酸窒化膜又は窒化膜が形成された基材に関する。

背景技術

通常、半導体素子の一般的構成として、例えばトランジスタは、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、パシベーション膜（保護膜）等が形成された構成からなっている。ここで、基板（被処理物）としては、シリコンウェハ又はガラス基板等が用いられ、電極としては、Al等の金属又はポリシリコン等が用いられ、パシベーション膜を含む層間絶縁体としては、窒化珪素、酸化珪素、炭化珪素等が用いられる。

また、上記ゲート絶縁膜としては、主としてシリコン酸化膜が用いられているが、素子寸法の微細化、動作速度の高速化等による高特性化に伴い、ゲート絶縁膜には酸化珪素膜（誘電率3.9）よりも誘電率の大きい窒化珪素膜（誘電率7.9）やハフニア（ HfO_2 ）、及びそのシリケートとアルミネート（ Hf （ハフニウム）- Si-O 及び Hf-Al-O 混合系）またそれらに窒素ドーパしたもの（誘電率は組成によって異なる）を採用する検討がなされている。

特許文献1には、ライン状のプラズマ発生部と、反応ガスを導入する導入部とからなるライン状のプラズマCVD装置と、このプラズマCVDにより成膜された薄膜をライン状の光によりアニールするアニール部と、アニールされた薄膜表面をプラズマで処理するライン状のプラズマ処理装置とが直列に配置された薄膜形成装置により、アモルファスシリコン表面の不純物をなくすことができ、再現性良く良好な素子が得られる薄膜形成装置が開示されている。

しかし、プラズマCVDやCVD法等の通常の成膜法により成膜した窒化珪素膜は、膜中に電子又はホールトラップが多く存在し、信頼性に乏しいという問題がある。また、均一で数nm程度の窒化珪素膜を安定して形成する必要があるが、従来の方法では均一な膜厚を再現性良く成膜するのは困難という問題がある。

そこで、本出願人は、シリコンウェハ表面への窒化珪素膜の形成において、膜中の電子又はホールトラップの少ない窒化珪素膜を形成するシリコンウェハの窒化処理方法及びその装置を既に出願した（特許文献2参照）。

上記技術に関連する文献例を以下に挙げる。

- 1) 特開2002-100578号公報
- 2) 特開2002-324795号公報

発明の開示

上記特許文献2記載の発明によれば、大気圧近傍の圧力下で、処理ガスのプラズマをシリコンウェハに接触させてシリコンウェハの表面に窒化珪素膜の形成を行うことが可能になり、低温下において、膜形成工程をより効率的なシステムとすることができた。

しかしながら、窒化膜並びに酸窒化膜の形成はシリコンウェハに限らず、高誘電率絶縁体、窒化物半導体などに幅広く適用できるものである。本発明者らの鋭意研究の結果、最適な窒化膜及び酸窒化膜の形成方法が解析できた。

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、常圧下において、窒化反応の窒化時間・窒化温度の依存性がなく、かつ低温・高速窒化が可能で均一な酸窒化膜又は窒化膜を形成することのできる酸窒化膜又は窒化膜の形成方法、及びその形成装置を提供することにある。

また、本発明の目的とするところは、大気圧近傍の圧力下において、低温・高速窒化が可能でかつデバイス特性に優れた酸窒化膜又は酸窒化膜を形成することのできる酸窒化膜又は窒化膜の形成方法により製造された酸窒化膜並びに窒化膜、及びこれら酸窒化膜又は窒化膜が形成された基材を提供することにある。

本発明の酸窒化膜及び窒化膜の形成方法では、大気圧近傍の300 Torr以上の圧力下で、上限値としては1000 Torrの圧力下が好ましく、より好ま

しくは放電の発生のしやすさから500～800 Torrの圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、その被処理物表面に酸窒化膜又は窒化膜を形成することを特徴とする。

本発明の酸窒化膜及び窒化膜の形成方法は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (H. I. R.) 及び／又は N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、その被処理物表面に酸窒化膜又は窒化膜を形成することを特徴とする。

より好ましい具体的な態様として、酸窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、0.2%以下で1 ppmよりも多い酸素又は酸化物を含むことで、デバイス特性に優れた酸窒化膜を生成することができる。この場合の、0.2%以下で1 ppmよりも多い酸化物を含む窒素ガスは、いわゆる汎用の高純度窒素ガスであり希ガス混合や成分調整などが不要であるため使用が容易である。さらにより好ましくは、0.1%以下1 ppmよりも多い酸化物を含む窒素ガスである。

より好ましい具体的な態様として、窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、1 ppm以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスである。さらに、窒素ガスに含まれる酸素又は酸化物が1 ppb以下であれば優れた窒化膜が形成できる。酸化物は、例えば NO_x 、 CO_2 、 H_2O 等である。

より好ましい具体的な態様として、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (2nd p. s.)、及び／又は、 N_2 (H. I. R.) 活性種である。また、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみである。大気圧近傍でプラズマダメージを起こさない窒素活性種は N_2 (2nd p. s.) 又は N_2 (H. I. R.) 活性種であり、これらの窒素活性種が支配的な圧力下で成膜することで、結合が均一で優れた窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

より好ましい具体的な態様として、前記大気圧近傍の圧力は、300 Torr

以上の圧力である。また、この 300 Torr 以上の圧力は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (H. I. R.) 又は N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する圧力であり、また、 N_2 (1st p. s.) より N_2 (2nd p. s.) 活性種が多く出現する圧力である。窒素活性種は N_2 (2nd p. s.) 又は N_2 (H. I. R.) 活性種が支配的な圧力下で成膜することで、結合が均一で優れた窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

また、本発明の酸窒化膜及び窒化膜の形成方法を用いて、酸窒化膜又は窒化膜を成膜する場合、上記圧力下で成膜することにより、誘電特性に優れ、リーク電流特性の極めて優れた酸窒化膜又は窒化膜を室温を含む低温で速い成膜速度で形成できる。

前記固体誘電体は、例えば金属酸化物や金属窒化物等の焼結セラミックスで形成された誘電体であることが好ましい。より好ましくは酸化物を実質的に含まない窒化物で、例えば、窒化アルミ AlN 、窒化珪素 Si_3N_4 、又は窒化ホウ素 BN のいずれかを含む誘電体である。このような酸化物を実質的に含まない窒化物で形成された固体誘電体を使用することにすれば、窒素ガスに含まれる又は添加した酸化物の量について、固体誘電体からの酸化物のコンタミに基づくこれら酸化物の量的変動を未然に防ぐことができ、窒素ガスに含まれる又は添加した酸化物の量を加減することによって酸窒化膜又は窒化膜を形成する場合に関与する酸化物の量を容易に調整できる。

前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されるリモート型がより好ましい。拡散領域で N_2 (H. I. R.) 及び N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現することが確認されたためである。また、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを被処理物にダイレクトに接触させるダイレクト型も可能である。ダイレクト型では N_2 (H. I. R.) 活性種は確認できないものの、 N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する。

より好ましい具体的な態様として、前記窒素活性種は、 N_2 (2nd p. s.)、又は N_2 (H. I. R.) の少なくともいずれか一つを含むものである。

また、前記被処理物の表面温度は、50℃以上、好ましくは100℃以上で済み、特に格別な（例えば、1000℃を超えるような）高温に加熱する必要もな

い。

また、本発明の酸窒化膜又は窒化膜の形成装置は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入する機構、この電極間に電界（交番パルス電界でも正弦波電界でもよい）を印加する機構、この電界により得られるプラズマを被処理物に接触させる機構を備えることを特徴としている。

より好ましい具体的な態様として、窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、1ppm以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスである。また、酸窒化膜を形成する場合には、前記窒素ガスは、0.2%以下で1ppmよりも多い酸素又は酸化物を含む窒素ガスである。

より好ましい具体的な態様として、前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、 N_2 (2nd p.s.)、及び／又は、 N_2 (H.I.R.) 活性種が支配的に出現するプラズマである。

また、前記大気圧近傍の圧力は、300 Torr以上の圧力であることが好ましい。

さらに、前記プラズマを被処理物に接触させる機構が、対向電極間で発生するプラズマを当該対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触させるリモート型であることが好ましい。

また、本発明は、上記酸窒化膜及び窒化膜の形成方法、又はその形成装置により製造されたことを特徴とする酸窒化膜並びに窒化膜、及びこれら酸窒化膜又は窒化膜が形成された基材である。

本発明によれば、大気圧近傍の圧力下において、窒化時間・窒化温度に依存性しない窒化反応で、かつ低温・高速窒化が可能で均一な窒化膜を形成することができる。

また、大気圧近傍の圧力下において、低温・高速窒化が可能で、かつ誘電特性及びリーク電流特性に優れた酸窒化膜を形成することができる。

また、発生プラズマを観測して最適な成膜条件を実現することができる。

図 1 は、窒素プラズマにおける圧力の効果を示す図である。

図 2 は、本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法の適用分野の一例を示す図である。

図 3 は、ダイレクト方式による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。

図 4 は、図 3 で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。

図 5 は、圧力 45 Torr、圧力 450 Torr で生成した窒素プラズマのそれぞれダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を重ねて示した図である。

図 6 は、図 3 で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。

図 7 は、図 4 に示した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を、図 4 に示された波長範囲以外の範囲部分を含めて示した図である。

図 8 は、リモート方式による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。

図 9 は、図 6 で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。

図 10 は、 N_2 プラズマ発光と He/N_2 プラズマ発光のスペクトル分析結果を比較して説明する図である。

図 11 は、窒素活性種の発光スペクトルの由来を説明する図である。

図 12 は、窒素プラズマの発光分析結果を示す図である。

図 13 は、 N_2 プラズマ発光と He/N_2 プラズマ発光の放電圧力依存性を比較して説明する図である。

図 14 は、窒素活性種の N_2^+ の窒素圧力依存性を示す図である。

図 15 は、本実施形態に係る酸窒化膜形成装置の構成を模式的に示す図である。

図 16 は、電源から出力されるパルス状の電圧波形を示す図である。

図 17 は、Si 基板の窒化条件を説明する図である。

図 18 は、本実施形態の装置及び方法により成膜された窒化膜の X 線光電子分

光測定結果を示す図である。

図 19 は、本実施形態の装置及び方法により成膜された窒化膜の、深さ方向の結合状態を示す図である。

図 20 は、窒化温度を異ならせた成膜条件で形成された窒化膜それぞれの誘電特性を示す図である。

図 21 は、窒化膜のリーク電流特性についての比較図である。

図 22 は、直接トンネル電流の解析を説明する図である。

図 23 は、本実施例の装置及び方法により形成された膜厚 1.8 nm の窒化膜の印加電圧 (V) - リーク電流 (A/cm^2) の測定結果を示した図である。

図 24 は、本実施形態の装置及び方法により成膜された Si 窒化のカイネティックスを説明する図である。

図 25 は、窒素ガスの圧力を変化させた場合の、窒化膜の膜厚 - 圧力特性、及び中性活性種である N_2 (2nd p.s.) の発光強度 - 圧力特性を示した図である。

図 26 は、窒素ガスの圧力を変化させた場合の、窒化膜の膜厚 - 窒化温度特性を示した図である。

図 27 は、窒化時間と、生成された窒化膜の厚さとの関係を常圧プラズマ法と RF プラズマ法とで対比して示した図である。

図 28 は、図 27 をスケールを変えて表した図である。

図 29 は、窒化膜の膜厚と基板温度との関係を、常圧プラズマ法と RF プラズマ法とを対比して示した図である。

図 30 は、RF プラズマ窒化膜形成装置の構成図である。

図 31 は、RF プラズマ窒化膜形成装置と本発明の窒化膜形成装置との酸窒化膜を形成する場合の比較表である。

図 32 は、電極板間に導入される窒素ガスに混入した O_2 の添加量に応じた生成された酸窒化膜の誘電特性を示した図である。

図 33 は、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量と C-V 特性曲線のヒステリシス特性のフラットバンドシフト) との関係と、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量とヒステリシス特性のヒステリシス幅との関係との相関を示した図である。

図 34 は、電極板間に導入される窒素ガスに混入した O_2 の添加量に応じた絶

縁電圧（誘電電圧）とリーク電流との関係を示した図である。

図 3 5 は、導入される窒素ガスに酸素ガスを混入しない場合の、ダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示した図である。

図 3 6 は、導入される窒素ガスに酸素ガスを添加した場合の、ダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示した図である。

図 3 7 は、この変化させた酸素ガスの添加量毎の窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果に基づいて、酸素ガスの添加量と N_2 (2nd p. s.) 及び $NO-\gamma$ それぞれの発光強度との関係を示した図である。

図 3 8 は、この窒素ガスに対する酸素ガスの添加量をそれぞれ変化させて形成した膜について、酸素ガスの添加量と $Si 2p$ 結合エネルギーとの関係を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

〔概要〕

本発明は、常圧プラズマ法で発生した窒素プラズマの解析方法、及び、本窒素プラズマの解析方法により得られた知見を基に窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法を提供する。以下の順に従って説明する。

1. 窒素プラズマの解析方法

・発光分析 (OES)

窒素活性種の評価

2. 窒素プラズマによる窒化の方法

・窒化膜の形成方法

構造評価

窒化のカイネティックス (窒化時間・温度)

・酸窒化膜の形成方法

構造評価, 誘電特性評価

高圧力下における Si の窒化機構

本発明は、先願（特許文献 2 参照）の発明と同様に大気圧近傍の圧力条件での

窒素プラズマ法により、酸窒化膜又は窒化膜を形成する窒化処理方法を用いるため、常圧下で行うことにより以下の優位性がある。また、上記先願の技術との関連について簡単に説明する。

図 1 は、窒素プラズマにおける圧力の効果を示す図である。

図 1 に示すように、低圧力 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ Torr 下で行われる ECR プラズマ法及び RF プラズマ法による成膜では、圧力が低いため窒素が入りにくく、窒素欠損が生じやすい。これに対して大気圧近傍の常圧下で行う本発明の窒素プラズマ法では、窒素活性種の量の増加から窒素欠損の抑制と窒化の促進が可能である。また、プラズマ中のイオン種が減少するため、プラズマによる損傷が低減される。

図 2 は、本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法の適用分野の一例を示す図である。

図 2 中の中央部分が、上記先願の発明で開示した Si 窒化 (SiN, SiON) を模式化して示している。本発明は、この Si 窒化 (SiN, SiON) の技術を含んだ上で、本窒素プラズマの解析方法を基に、窒素ガスを用いた窒化プロセスを構築する。また、本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法によれば、窒化プロセスを厳密に制御できることから、図 2 中の左側ブロックに示すように、例えば MOS トランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物 (例えば ZrO_2 , HfO_2) に窒素 N を微量ドーピングすることや、図 2 中の右側ブロックに示すように、例えば発光ダイオードの窒化物半導体 (例えば GaN, InN, AlN) を形成することに適用することも可能になる。

〔窒素プラズマの解析方法〕

本発明は、常圧プラズマ法により大気圧近傍の圧力下で、対向する一对の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一对の対向電極間に窒素ガスを導入し、当該電極間にパルス状の電界を印加することにより得られる、窒素ガスのプラズマを窒化対象物に接触させて、該窒化対象物上に窒化膜を形成する、又は窒素ドーピングする方法である。

プラズマをシリコンウェハに接触させる手段としては、(1) 対向する電極間で発生するプラズマの放電空間内に被処理物である窒化対象物を配置して、該窒

化対象物にプラズマを接触させるダイレクト型と、（２）対向する電極間で発生させたプラズマを放電空間の外の拡散領域で被処理物に接触させるリモート型とがある。

図３は、プラズマ発生部分を直接観察するダイレクトプラズマ方式による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。

図３において、窒素プラズマ発光分析装置１０Ｄは、対向面に固体誘電体が設置された一対の放電電極１１と、対向する放電電極１１間に交番電界（例えば、パルス状の電界）を印加する電源１２と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部１３と、パルス状の電界の印加によって放電電極１１間で発生したプラズマ１４に臨ませるようにプローブ１５ａが配置され、プラズマ化した窒素ガスの発光強度及び波長を検出するスペクトル検出器１５とを備えている。この窒素プラズマ発光分析装置１０Ｄは、圧力条件を変えて任意の圧力下で窒素プラズマ発光分析を行えるようにチャンバ内に設置されている。

図４は、上記窒素プラズマ発光分析装置１０Ｄを用いて圧力４５Ｔｏｒｒで生成した窒素プラズマをダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図であり、その波長７００～９５０（ｎｍ）部分を拡大した図である。縦軸が発光強度（ｋｃｐｓ）を、横軸が波長（ｎｍ）をそれぞれ表している。図４の破線で囲んだ部分に示すように、圧力４５Ｔｏｒｒの比較的高い真空度で、すなわち低圧域で生成した窒素プラズマでは、原子状窒素Ｎの励起種の出現を確認できた。

図５は、圧力以外については同条件で、圧力についてのみ条件を変えて圧力４５０Ｔｏｒｒで生成した窒素プラズマをダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果のうちの波長７００～９５０（ｎｍ）部分を、上記図４に示した圧力４５Ｔｏｒｒで生成した窒素プラズマの窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果に重ねて示した図である。

同図に示されているように、圧力が４５Ｔｏｒｒで生成した窒素プラズマの場合では波長８２０ｎｍ付近に出現していた原子状窒素Ｎの発光ピークが、圧力が４５０Ｔｏｒｒで生成した窒素プラズマの場合では出現しなくなっていることが確認できた。

図6は、上記窒素プラズマ発光分析装置10Dを用いて圧力500 Torr, 放電電極11の印加電圧3.3 kVで生成した窒素プラズマを、ダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。

図6では、圧力500 Torrでの観測であり、縦軸が発光強度(kcps)を、横軸が波長(nm)をそれぞれ表している。波長300~400 nm辺りでN₂セカンド・ポジティブ・システム(2nd positive system、以下、2nd p.s.と記述する)と呼ばれるプラズマ化された窒素ガスN₂(2nd p.s.)が支配的に観測される。このN₂(2nd p.s.)は、N₂プラズマのうち、後述するN₂ハーモン・インフラレッド・システム(Herman's infra-red system、以下、H.I.R.と記述する)と共に大気圧非平衡プラズマとして、大気圧近傍で増大する窒素活性種である。

これに対して、図7は、図4に示した圧力45 Torrで生成した窒素プラズマをダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を、図4に示された波長範囲以外の範囲部分を含めて示した図である。

同図に示されているように、圧力が45 Torrの場合では、波長300~400 nm辺りのプラズマ化された窒素ガスN₂(2nd p.s.)の発光強度の大きさ自体が、上記図6に示した圧力500 Torrでの窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果による波長300~400 nm辺りのプラズマ化された窒素ガスN₂(2nd p.s.)の発光強度の大きさに比し、桁違いに小さな値に減少してしまっていることが確認できる。

また、図7では、波長600~900 nm辺りに後述するN₂(1st p.s.)が表れていることも確認できる。

本発明は、プラズマの窒素活性種に着目し、特にN₂(H.I.R.)及び／又はN₂(2nd p.s.)が支配的な条件で窒化膜及び酸窒化膜を形成する方法に特徴がある。そのため、窒素プラズマ発光分析を基にした窒素活性種の比較については図12により詳細に後述する。

図8は、プラズマ発生部分(電極内部)を直接観察せずに吹き出した窒素プラズマ自体を観察するリモートプラズマ方式による窒素プラズマ発光分析方法を説明する図である。

図 3 で説明したダイレクトプラズマ方式による窒素プラズマ発光分析方法の場合と同一の装置構成部分には同一符号を付している。

図 8 において、窒素プラズマ発光分析装置 10 R は、対向面に固体誘電体が設置された一対の放電電極 11 と、対向する放電電極 11 間に交番電界（例えば、パルス状の電界）を印加する電源 12 と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部 13 と、放電電極 11 間で発生したプラズマ 14 の吹き出し口に臨ませるようにプローブ 15 a が設置され、プラズマ化した窒素ガスの発光強度及び波長を検出するスペクトル検出器 15 とを備えている。この窒素プラズマ発光分析装置 10 R は、圧力条件を変えて任意の圧力下で窒素プラズマ発光分析を行えるようチャンバ内に設置されている。

図 9 は、上記窒素プラズマ発光分析装置 10 R を用いて圧力 500 Torr, 放電電極 11 の印加電圧 3.3 kV, 窒素ガス流量 5 liter/min の条件で生成した窒素プラズマをリモートプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示す図である。縦軸が発光強度 (kcps) を、横軸が波長 (nm) をそれぞれ表している。

図 9 に示すように、波長 400 nm 辺りで中性活性種である N_2 (2^{nd} p.s.) が、波長 600 ~ 900 nm 辺りで中性活性種である N_2 (H.I.R.) が支配的に観測される。この N_2 (2^{nd} p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) についても図 12 により後述する。リモートプラズマ方式により観察した電極内部から吹き出した窒素プラズマのときにのみ、中性活性種である N_2 (2^{nd} p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的となる理由は明らかではないが、ダイレクトプラズマ方式により観察した電極内部の放電領域で励起された雑多なプラズマが衝突を繰り返しながら、リモートプラズマ方式により観察したように電極内部から吹き出して拡散されたときに、ある距離において結果的に必要な窒素活性種が残るものと考えられる。

なお、図 9 のリモートプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果における縦軸の発光強度 (kcps) の値が、図 6 のダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果における縦軸の発光強度 (kcps) の値よりも低いのは、リモートプラズマ方式とダイレクトプラズ

マ方式との観測方式の違いに基づくことによるもので、この場合は、中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 自体の量が減少を示しているものではない。

図 10 は、 N_2 プラズマ発光と He/N_2 プラズマ発光のスペクトル分析結果を比較して説明する図であり、図 10 (a) は R F プラズマ法による He/N_2 プラズマ発光を、図 10 (b) はパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマを用いる常圧パルスプラズマ法による N_2 プラズマ発光を示す。縦軸は発光強度 (k c p s) を、横軸は波長 (n m) を表している。

図 10 (b) は、例えば図 8 の窒素プラズマ発光分析装置 10 R を用いて観測することができる。図 10 (a) は従来一般的に使用される希ガス（ここでは He ）を用いてプラズマを発生させる R F プラズマ法による He/N_2 プラズマ発光である。図 10 (a) の a. , b. , c. は He の濃度の違いに基づくそれぞれの He/N_2 プラズマ発光のスペクトル分析結果を示し、図中上方に示された a. のスペクトル分析結果が He 濃度が高く、b. , c. の順に He 濃度は低くなっている。図 10 (a) の a. に示す高濃度の希ガス (He) を用いてプラズマを発生させる R F プラズマ法では窒素イオン N_2^+ 、 N_2 (2nd p.s.)、 N_2 (1st p.s.) が現れている。図 10 (a) の c. は希ガス (He) の濃度は極めて低く純窒素に近い R F プラズマ法でのプラズマ発光である。前述したように、R F プラズマ法や E C R プラズマ法のいわゆる減圧プラズマ法による成膜では圧力が低いため窒素が入りにくく窒素欠損が生じやすい。また、プラズマダメージが発生する、低圧下での成膜のためスループット向上や膜質向上が図れない。さらには希ガスを用いるため希ガス管理やコストアップとなるという一般的な不具合に加えて、R F プラズマ法や E C R プラズマ法の減圧プラズマ法を用いて発生したプラズマでは、窒素活性種を観測した場合に、本発明で着目する窒素プラズマの中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H. I. R.)、特に N_2 (2nd p.s.) が殆ど発生しない。

このことは、図 10 (a) に示すように、a. , b. , c. でそれぞれ示した He/N_2 比 (He 濃度) の違いに関係なく、 He/N_2 プラズマは、波長 300 ~ 400 n m 辺りで N_2 (2nd p.s.) が、波長 600 ~ 900 n m 辺りで N_2 ファースト・ポジティブ・システム (1st positive system、以下、1st p.s. と記

述する) と呼ばれるプラズマ化された窒素ガス N_2 (1st p. s.) が支配的に観測されるが、波長 300 ~ 400 nm 辺りで観測される N_2 (2nd p. s.) は、希ガス (He) の濃度は極めて低く純窒素に近い状態では格段に減少してしまうことから理解できる。さらに、図 10 (a) 中、* は He シグナルを表すもので、図 10 (a) の高濃度の希ガス (He) を用いている a. ではその波長 430 nm 辺りには N_2 イオン N_2^+ の発光が現れている。この N_2 イオン N_2^+ は、基板に対して酸化膜又は窒化膜が形成する場合、中性活性種である N_2 (2nd p. s.) 及び N_2 (H. I. R.) に比べて電氣的エネルギーを帯びている分だけ衝突の際の衝撃が大きくなり、プラズマダメージの原因になる。また、図 10 (a) の高濃度の希ガス (He) を用いている a. で波長 430 nm 辺りに現れた N_2 イオン N_2^+ の発光は、He / N_2 比を変えて希ガス (He) 濃度を低くした b., c. ではその発光強度の大きさは極めて低くなるが、前述したとおり、 N_2 (2nd p. s.) も発光強度の大きさが低くなってしまっている。

これに対して、図 10 (b) のパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマを用いるパルスプラズマ法では、 N_2 (2nd p. s.) 及び N_2 (H. I. R.) が支配的に観測され、 N_2 イオン N_2^+ はほとんど観測されない。

図 10 (a) の RF プラズマ法による He / N_2 プラズマ発光と、図 10 (b) のパルスプラズマ法による N_2 プラズマ発光とを比較して明らかなように、従来一般的に使用される図 10 (a) の減圧プラズマ法 (真空プラズマ法ともいう) では、発生した窒素プラズマに N_2 (1st p. s.) が支配的に観測され、図 10 (b) のパルスプラズマ法では、発生した窒素プラズマに N_2 (2nd p. s.) 及び N_2 (H. I. R.) が支配的に観測される。これにより、窒素プラズマの中性活性種である N_2 (2nd p. s.) 及び N_2 (H. I. R.) を得るためには、RF プラズマ法や ECR プラズマ法の減圧プラズマ法では事実上困難であり、本発明の大気圧近傍の圧力下で行う交番電界によるプラズマ法を用いて初めて実現できるものである。

図 11 は、発光スペクトルの由来を説明する図であり、窒素分子のポテンシャルエネルギー (eV) 図である。

窒素活性種として、 N_2 (1st p. s.)、 N_2 (2nd p. s.) 及び N_2 (H. I. R.)

）が観測されているが、それぞれの遷移状態は、図 1 1 矢印に示すようである。減圧下の E C R プラズマ法、R F プラズマ法により発生したプラズマの窒素活性種は、 N_2 (1st p. s.) であり、従来の E C R プラズマ法、R F プラズマ法ではこの N_2 (1st p. s.) を窒素プラズマとして成膜等に使用している。これに対して、本発明では、平行平板電極にパルス状の電界を印加して大気圧近傍の圧力下でプラズマを発生させるパルスプラズマ法を用いる。このパルスプラズマ法により発生する大気圧非平衡プラズマは、活発な中性窒素励起種である N_2 (2nd p. s.) , N_2 (H. I. R.) であり、この N_2 (2nd p. s.) , N_2 (H. I. R.) を窒素プラズマとして使用する。

図 1 2 は、窒素プラズマの発光分析結果を示す図であり、窒素活性種及び窒素イオン N_2^+ の放電圧力依存性を表している。縦軸は発光強度 (k c p s) 、横軸は窒素圧力 (T o r r) であり、放電電極へのパルス周波数 1 0 k H z , 窒素ガス流量 1 . 5 l i t e r / m i n の条件で窒素圧力を増加させた場合の観測例である。図 1 2 中、a . は窒素イオン N_2^+ 、b . は N_2 (1st p. s.) 、c . は N_2 (2nd p. s.) 、d . は N_2 (H. I. R.) の発光強度の圧力依存性を示している。

図 1 2 に示すように、真空中に近い低圧下では、窒素イオン N_2^+ とともに、窒素活性種の N_2 (1st p. s.) 及び N_2 (2nd p. s.) の窒素プラズマが発生し、窒素活性種の N_2 (H. I. R.) の窒素プラズマは発生しない。

窒素圧力を増加させていくと、 N_2 (1st p. s.) 及び窒素イオン N_2^+ は漸減していき、窒素圧力 5 0 0 (T o r r) 辺りで両者の発光強度 (k c p s) は観測できなくなる。また、 N_2 (2nd p. s.) は窒素圧力を増加させても発光強度 (k c p s) は余り変化せず、窒素圧力 4 0 0 (T o r r) 辺りを境として急激に発光強度 (k c p s) は強くなる。

一方、真空中に近い低圧下では、発生していなかった N_2 (H. I. R.) は、窒素圧力を増加させていくと、漸増していき、大気圧近傍の窒素圧力 5 0 0 (T o r r) 近辺では発生する窒素プラズマは殆ど全量が中性窒素活性種である N_2 (H. I. R.) 及び N_2 (2nd p. s.) となる。図 1 0 から明らかなように、窒素圧力 3 0 0 (T o r r) 辺りで N_2 (1st p. s.) と N_2 (H. I. R.) の発生量が逆転している。

これらのことから、従来のECRプラズマ法やRFプラズマ法による減圧プラズマ法では、低圧下で発生する N_2 (1st p.s.) を窒素プラズマとして用いられているものと考えられる。これに対して、本発明の大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法では、大気圧近傍の窒素圧力300 (Torr) さらには500 (Torr) 近辺で支配的となる N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を窒素プラズマとして用いることを特徴とする。

図13は、 N_2 プラズマ発光とHe/ N_2 プラズマ発光の放電圧力依存性を比較して説明する図であり、図13 (a) はRFプラズマ法によるHe/ N_2 プラズマ発光の圧力依存性を、図13 (b) はパルスプラズマ法による N_2 プラズマ発光の圧力依存性を示す。図13 (b) と図12は同一の図である。

図13 (a) は希ガス（ここではHe）を用いて低圧下で窒素プラズマを発生させるRFプラズマ法によるHe/ N_2 プラズマ発光である。図13 (a) に示すように、He/ N_2 プラズマ発光により発生する窒素プラズマは、観測圧力全域にわたって N_2 (1st p.s.) のみが発生し、窒素活性種が中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) の窒素プラズマは殆どない。注目すべきは、He/ N_2 プラズマでは大気圧に近い圧力下であってもRFプラズマ法を採る限り、 N_2 (1st p.s.) が支配的に発生することである。

図13 (b) と比較すれば明らかなように、本発明の大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法では、大気圧近傍の窒素圧力300 (Torr) さらには500 (Torr) 近辺で、 N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を支配的となるように発生させることができる。

このように、窒素プラズマ解析結果において、電極間の放電領域は、ダイレクト方式のプラズマ観察（図3～図7参照）により、また電極内部から吹き出した拡散領域は、リモート方式のプラズマ観察（図8～図10）により実現されるものである。

本発明は、大気圧近傍の圧力下で行うパルスプラズマ法のうち、電極内部から吹き出した拡散領域に存在するプラズマを用いるリモート型を採用し、この拡散領域で支配的な N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) を窒素プラズマとして酸化膜又は窒化膜の形成に用いることを特徴とする。なお、 N_2 (2nd p.s.) が

支配的な放電領域に存在するプラズマを用いるダイレクト型を窒素酸化膜又は窒素化膜の形成に用いることも可能である。より好ましい態様として、500 (Torr) 以上の圧力下で電極内部から吹き出した拡散領域に存在するプラズマを用いるリモート型を使用して純度の高い窒素ガスを用いることで、図12に示す N_2 (H.I.R.) 及び N_2 (2nd p.s.) を発生させる。

図14は、窒素活性種の N_2^+ の窒素圧力依存性を示す図である。図14に示すように、500 (Torr) 以上の圧力下では、プラズマダメージとの相関が考えられる窒素イオン N_2^+ の発生も低減できる。

また、大気圧に近い圧力下で窒化が行われるため窒素が被処理物に入り込みやすい、すなわちドーピングしやすい。

さらに、窒素イオン N_2^+ によるプラズマダメージは、窒素圧力 (Torr) との関係で図14に示したように、窒素圧力500 (Torr) で窒素イオン N_2^+ 種の生成がなくなることから、プラズマダメージの低減の観点からも、500 (Torr) 以上の圧力下で、本リモート型又はダイレクト型パルスプラズマ法を使用し、支配的に出現する N_2 (H.I.R.) 及び/又は N_2 (2nd p.s.) 活性種を利用する効果がある。

以下、本発明に係る窒化膜形成装置及び酸窒化膜形成装置の一実施形態を図面に基づき詳細に説明する。

図15は、本実施形態に係る酸窒化膜形成装置の構成を模式的に示す図であり、図15 (a) はその斜視図、図15 (b) はその断面図である。

本実施形態に係る窒化膜形成装置及び酸窒化膜形成装置は、供給する窒素ガスの純度に応じて便宜的に分けられた名称であり基本的には同一構成をとる。供給するガスが酸素源として超微量 (例えば1 ppm以下) の O_2 又は水 (H_2O) もしくは酸化物しか含まれない窒素ガスを適用する場合は窒化膜形成装置、この超微量 (例えば1 ppm) よりも多く0.2%以下の O_2 又は水 (H_2O) もしくは酸化物が含まれる窒素ガスを適用する場合は酸窒化膜形成装置と呼ぶことにする。本窒化膜形成装置は、以下に述べる酸窒化膜形成装置の窒素ガス供給部に、 O_2 又は H_2O もしくは酸化物を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで実現される。以下、酸窒化膜形成装置を代表して説明する。

図 1 5 において、酸窒化膜形成装置 2 0 は、リモート型によるパルスプラズマ方法を用いてウェハ、電子基板等の被処理物である基板 3 0 に酸窒化膜を形成する装置であり、対向面に酸化物をほとんど含まない固体誘電体 2 1 a, 2 2 a が設置された一对の平行平板放電電極 2 1, 2 2 と、対向する放電電極 2 1, 2 2 間に交番電界（例えば、パルス状の電界）を印加する電源 2 3 と、窒素ガスを供給する窒素ガス供給部 2 4 と、反応容器であるチャンバ 2 6 と、排気を行うポンプ 2 7 とを備えて構成される。また、2 5 は放電電極 2 1, 2 2 間で発生したプラズマであり、図中、放電電極 2 1, 2 2 間の極板間の上方より電極内部（極板間）に窒素ガス供給部 2 4 から供給された窒素ガスは、パルス状の電界によりプラズマ化されて、極板間の下方より放電電極 2 1, 2 2 の下方に向かって吹き出される。この酸窒化膜形成装置 2 0 の反応部は、チャンバ 2 6 内に設置されている。図 1 5 (b) において、基板 3 0 に酸窒化膜を形成するにあたっては、一旦チャンバ 2 6 内を窒素ガスでパージし、例えば 5 0 0 T o r r に保って窒化処理を行う。

基板 3 0 は、ウェハトレイ 3 1 に載置され、ウェハトレイ 3 1 は移動機構 3 2 により移動され、基板 3 0 の全面を均一に処理することができるよう構成されている。なお、移動機構はウェハトレイ 3 1 の代わりに放電電極 2 1, 2 2 を設置したヘッド側を移動する構成でもよい。なお、移動機構 3 2 として、搬送ベルト等の送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより、後述するように窒素プラズマにさらされる窒化時間を可変にすることができ、形成膜厚の制御が可能となる。さらにウェハトレイ 3 1 には基板 3 0 を加熱するための加熱機構を有してもよい。その場合、ウェハトレイ 3 1 による基板 3 0 の加熱温度としては、5 0 ℃以上が好ましく、より好ましくは 1 0 0 ℃以上が好ましい。このように、基板 3 0 を加熱しながら生成した酸窒化膜では被処理物（基材）に対する窒素の安定的な結合をはかることができ、酸窒化膜が生成された基板 3 0 をチャンバ 2 6 から取り出して大気雰囲気中に移した後でも不安定に結合した窒素が酸素に置き換わることを防止でき、その後の酸化を抑制することができる。

酸窒化膜形成装置 2 0 は、窒素ガス供給部 2 4 から供給された窒素ガスを被処理物である基板 3 0 の表面に吹き出し、電源 2 3 は放電電極 2 1, 2 2 にパルス

状の電界を印加して窒素ガスをプラズマ化して基板 30 の表面に吹き出すものである。

[大気圧]

酸窒化膜形成装置 20 は、大気圧近傍の圧力で処理が行われる。大気圧近傍の圧力とは、圧力調整が容易で、かつ放電プラズマ処理に使用される装置が簡便となる 300 ~ 1000 Torr (約 $3.999 \times 10^4 \sim 13.33 \times 10^4$ Pa) の圧力であり、特に、中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的となり (図 12 参照)、かつ、窒素イオン N_2^+ 種によるプラズマダメージがなくなる 500 Torr (約 6.665×10^4 Pa) の以上の圧力 (図 14 参照) が好ましい。また、異常放電の発生を避けて安定させるためには 800 Torr 以下が好ましい。

また、酸窒化膜が形成される基板 30 の表面は加熱されていても、室温に保たれていてもよい。基板 30 の温度は、一般的には基板へのダメージ、成膜速度、カバレッジ性、膜厚等を考慮して適宜設定されるが、本実施形態の酸窒化膜形成装置 20 により形成される酸窒化膜は、後述するように窒化時間・温度依存が殆どなく、酸窒化膜が均一でかつ極めて短時間で成膜され、成膜の厚みも中性活性種 N_2 (H.I.R.) 及び／又は N_2 (2nd p.s.) の生成量又は窒化時間によって制御可能である。さらに、プラズマダメージ自体がないため、窒化時間や窒化温度の条件は従来の成膜方法に比べて格段に緩い。本実施形態では、窒化温度は室温 ~ 500 °C を使用した。

[窒素ガス]

本発明の酸窒化膜の形成における窒素ガスとしては、窒素ガス 99.9998 ~ 99.9999 % の高純度窒素ガスを使用する。窒素ガス以外の成分は、上記高純度窒素ガスの中に極めて微量に含まれる O_2 や水 (H_2O) の混入である。但し、本実施形態の酸窒化膜の形成方法は、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力で成膜するため上記高純度窒素ガスを使用し、チャンバ 26 内の圧力を大気圧近傍の圧力に調整するが、その際には、一旦チャンバ 26 内を高真空に排気した後には多量の窒素ガスを導入してチャンバ 26 内をパージすることになるので、本酸窒化膜を形成する際には、チャンバ 26 内を高真空に排気しても残存し

てしまっている適度な量の O_2 や H_2O 等の酸化物が存在していることが実験により判明した。実験によれば、上記高純度窒素ガスを使用してチャンバ26内の圧力を大気圧近傍の500 Torr以上の高い圧力下に調整した場合でも、チャンバ26内における酸窒化膜形成装置20の系中には不純物としての水(H_2O)が分圧で極めて僅かに(例えば、数m Torr)含まれることもある。

上記高純度窒素ガスは、窒素ガスと希ガスの混合ガスを使用する従来の熱窒化法においては、高純度窒素ガスと呼ばれているもので、特別な処理を施された窒素ガスではないため導入は容易である。すなわち、窒素ガスと希ガスとの混合条件を調整することなく、上記高純度窒素ガスを使用するだけでよく、酸窒化膜の形成のための厳密な H_2O や O_2 の管理調整は不要である。後述するように、上記高純度窒素ガスをそのまま使用しているにもかかわらず、誘電特性やリーク電流特性も極めて優れ、均一なSiON膜を得ることができた。このように、混合比の調整が不要な高純度窒素ガスをそのまま使用できることはコスト低減につながり、また実施が容易であるという効果がある。

[放電電極]

放電電極21, 22は、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、黄銅等の合金、金属間化合物等から構成される。各電極の少なくとも電極対向面は、アーク放電を防止するために、電極間の距離が一定となっており、固体誘電体が配置されている。固体誘電体としては、一般的なアルミナやガラスや、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、これらを複層化したもの等、種々のものを用いることができる。より好ましくは、窒化アルミAlN, 窒化珪素 Si_3N_4 , 窒化ホウ素BN等である。誘電体層の厚さは0.01~4mm程度が好ましい。固体誘電体21a, 22aは、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同じ)であることが好ましい。また、セラミックスや樹脂等の板状物、シート状物、フィルム状のものを用いて電極の外周面を被覆することも可能である。本実施形態は、固体誘電体21a, 22aとして窒化アルミAlNを使用した。

放電電極21, 22間には、電源23から高周波、マイクロ波からなる交流波、パルス波及びこれらの組み合わせ波形等の電圧が印加されプラズマを発生させ

るが、パルス状の電圧を印加することが好ましい。電源 23 で形成されるパルス状の電圧は、例えば図 16 (a) に示すような電圧立ち上がり時間、立ち下がり時間が $10 \mu s$ 以下、好ましくは $1 \mu s$ 以下で、電界強度が $10 \sim 1000 kV/cm$ 程度、好ましくは $50 \sim 1000 kV/cm$ 、周波数が $0.5 kHz \sim 1 MHz$ 、継続時間 $0.5 \sim 200 \mu s$ 、オフ時間 $0.5 \sim 1000 \mu s$ 、好ましくは $0.5 \sim 500 \mu s$ のインパルス型が好ましい。窒化膜を形成する処理速度の調整は、電極に印加する電圧やパルス周波数を変化させて行う。

前記の電圧が印加される電極間距離は $0.1 \sim 5 mm$ 、好ましくは放電の均一性を考慮すると $5 mm$ 以下で、放電領域に存在するプラズマを用いるダイレクト型の場合 $0.5 \sim 2 mm$ 、電極内部から吹き出した拡散領域に存在するプラズマを用いるリモート型の場合 $0.1 \sim 2 mm$ が好適である。また、電流密度は $10 \sim 5000 mA/cm^2$ 、好ましくは $50 \sim 500 mA/cm^2$ である。パルス状の電圧波形は、図示のインパルス型の他に、図 16 (b) に示す方形波型、変調型等の適宜の波形を用いることができる。また、図 16 では、電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。また、バイポーラ型の波形を用いてもよい。

電源 23 から出力されるパルス状の電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が $100 \mu s$ を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電圧による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。また、立ち上がり時間は早いほうがよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、かつ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には $40 ns$ 未満の立ち上がり時間のパルス電圧を実現することは困難である。より好ましくは立ち上がり時間が $50 ns \sim 5 \mu s$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を指す。

また、パルス状の電圧の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の $100 \mu s$ 以下であることが好ましく、本実施形態で使用した

図 1 6 (a) のパルス状電圧では、立ち上がり時間と立ち上がり時間が略同じ時間に設定されている。さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。パルス状の電圧の周波数は、 $0.5\text{ kHz} \sim 1\text{ MHz}$ であることが好ましい。 0.5 kHz 未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、 1 MHz を超えると、 500 Torr を超える高圧力下の放電では、電極の大きさ、構成によっては、整合等の投入電力と反射電力の調整が必要になる場合がある。より好ましくは、 1 kHz 以上であり、このような高周波数のパルス電圧を印加することにより、プラズマ処理の処理速度を大きく向上させることができる。周波数の上限は特に限定されないが、常用されている 13.56 MHz 、試験的に使用されている 500 MHz といった高周波帯でも可能である。負荷との整合性のとり易さや取扱性を考慮すると、 500 MHz 以下が好ましく、このようなパルス電圧を印加することにより処理速度を大きく向上させることができる。

また、パルス状の電圧におけるパルスの継続時間が、 $0.5 \sim 200\text{ }\mu\text{s}$ であることが好ましいのは、 $0.5\text{ }\mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $200\text{ }\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、 $3\text{ }\mu\text{s} \sim 200\text{ }\mu\text{s}$ である。ここで、1つのパルスの継続時間とは、図 1 6 中に t として示してあるが、ON、OFF の繰り返しからなるパルス電圧における、パルスが連続する時間をいう。

図 1 6 に示されるパルス状の放電電圧の大きさは適宜決められるが、本実施形態においては、電極間の電界強度が $10 \sim 1000\text{ kV/cm}$ となる範囲に設定しており、好ましくは $20 \sim 300\text{ kV/cm}$ である。この範囲に設定するのは、電界強度が 10 kV/cm 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 1000 kV/cm を超えるとアーク放電が発生しやすくなるためである。また、パルス状の電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

[Si 材料]

本実施形態の処理材料（被処理物）は、シリコンウェハ 30 であり、本発明のプラズマ処理による酸化膜の形成は、シリコンウェハの表面温度は前述のウェハトレイ 31 の加熱温度に関係するが、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは

100℃以上が好ましい。なお、シリコンウェハ以外の被処理物を材料としてもよいことは言うまでもない。

[リモート型]

本実施形態の酸化膜形成装置20は、前記図12の発光分析に示すように大気圧近傍の窒素圧力500(Torr)以上で発生するN₂(H.I.R.)及びN₂(2ndp.s.)を窒素プラズマとして用いるため、図8及び図9で説明したような電極内部から吹き出した拡散領域に存在するプラズマを用いるリモート型を採用する。

リモート型では、図15に示すように対向する放電電極21, 22間で発生させたプラズマを放電空間の外に配置されたシリコンウェハ30に向かって導くようにして接触させる。

また、このリモート型は、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置されたシリコンウェハに向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極とその各電極板のシリコンウェハ30側縁部に装着された長尺型ノズル(なお、図15(b)においては、図示省略した)、同軸円筒型電極とその各電極板のシリコンウェハ30側縁部に装着された円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。なお、ノズル先端の材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。

これらの中でも、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して、対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェハに吹き付ける方法は、シリコンウェハ30が直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、シリコンウェハ表面の目的とする箇所だけにのみプラズマ状態のガスを運び、酸化膜の形成を行うことができるので、シリコンウェハへの電氣的熱的負担が軽減された好ましい方法である。さらに、被処理基材のシリコンウェハ側にバイアス印加することもできる。

なお、本発明のプラズマ処理による酸化膜の形成においては、膜質向上のためにプラズマの発生直後から放電が安定するまでの間、予備放電を行い、その後被処理材に接触させるとよい。

また、シリコンウェハや形成中の酸窒化膜が大気中の湿潤空気やその他の不純物に接触することを防ぐ意味で、不活性ガス雰囲気内で処理を行うようにする必要があり、このために、上記プラズマをシリコンウェハに接触させて酸窒化膜を形成する装置に加えて、図15(b)のチャンバ26に示すように例えばその装置自体を覆い、プラズマとシリコンウェハとの接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つ機構を付加した装置を用いることができる。なお、この不活性ガスとしては希ガスなどの酸素が結合できず酸素を含まないガスを充満させてもよく、図15(b)ではガス供給部24から電極間の周りのチャンバ26内にも窒素を供給するように構成したが、電極間の周りのチャンバ26内に供給するガスは、酸素を含まないガスであれば、希ガスや電極板間への導入ガスとしての窒素に限定されるものではない。

また、シリコンウェハを搬送する手段としては、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。

以下、前記の如く構成された本実施形態の酸窒化膜形成装置20の動作について説明する。

図15に示すように、対向する放電電極21, 22間にガス供給部24から窒素ガス濃度99.9998~99.9999%の高純度窒素ガスが供給され、A1Nからなる固定誘電体21a, 22aにより被覆された放電電極21, 22間に電源23からパルス状の電圧が印加されてグロー放電プラズマが発生し、放電電極21, 22間に導入された窒素ガスはプラズマ化されて放電電極21, 22下方のガス噴出口からシリコンウェハ基板30の表面に吹き出される。

プラズマ化された窒素ガスは、拡散領域で圧力300(Torr)、特に500(Torr)以上で発生する N_2 (2nd p.s.)及び N_2 (H.I.R.)が支配的な中性活性種である。この N_2 (2nd p.s.)及び N_2 (H.I.R.)と高純度窒素ガスに極微量含まれる O_2 や水分(H_2O)等に由来する酸化物によってシリコンウェハ30の基板表面に良質なシリコン酸窒化膜を形成する。この酸窒化膜は、後述するように短時間で酸窒化が完了し、所望の膜厚(例えば、1.6nm)でそのまま成膜がストップする。また、この酸窒化膜は膜質が良好で、均一性にも優れている。そのため、量子構造を利用した量子デバイスを作成するために、

特に有効である。

本発明のパルス電界を用いた大気圧近傍下での放電では、RFプラズマ法では安定なプラズマを発生させるために必要であった希ガスを全く必要とせず、電極間において直接大気圧下で放電を生じさせることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法で室温等の低温下で高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより酸化膜の形成に関するパラメータも調整できる。

ここで、本実施形態では、上記高純度窒素ガスを供給することで酸化膜を形成しているが、図13の構成を全く変えることなく、供給するガスを酸素源として超微量（例えば1ppm以下）の O_2 や H_2O 等といった酸化物しか含まれない窒素ガスに変えるだけで良好な酸化膜を形成することができる。

窒素ガスは、酸素源として好ましくは1ppb以下の酸素又は酸化物しか含まない高純度窒素ガスであり、酸化膜形成装置20の窒素ガス供給部24又はこの窒素ガス供給部24からの窒素ガス導入経路に、 H_2O 又は O_2 を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで簡単に実現できる。

[実施例1]

前記構成の酸化膜形成装置20を使用して、圧力を500 Torr、窒素ガス流量を10 liter/min、印加電圧を3.36 kV、パルス周波数を30 kHz、酸化時間を30 sec~10 min、酸化温度を室温~500℃、処理基板をp-type (111) Siとして実験を行った。また、酸化膜形成装置20の放電電極21, 22の幅Lは20 mm、放電電極21, 22のガス流路方向の高さは15 mm、放電電極21, 22間の距離は1 mm、放電電極21, 22の吹き出し口（ノズルが設けられているものにあつてはそのノズル先端、又はノズルを電極板の処理基板側縁部が兼ねているものにあつてはその縁部）から処理基板までの距離は5 mmとした。このときの実験結果を以下に説明する。

前記図9で述べたように、リモート型による電極内部から吹き出した拡散領域に存在するプラズマのときにのみ、中性活性種である N_2 (2nd p.s.) 及び N_2 (H.I.R.) が支配的となる理由は明らかではないが、電極内部の放電領域で励起された雑多なプラズマが衝突を繰り返しながら吹き出し口から拡散されたとき

に、ある距離において結果的に必要な窒素活性種が残るものと考えられる。したがって、放電電極 21, 22 の吹き出し口から処理基板までの距離は、良好な酸化膜を生成する条件として重要である。本実施例では、上述した酸化膜形成装置 20 の構成条件において、放電電極 21, 22 の吹き出し口から処理基板までの距離を 5 mm、窒素ガスの流量を 2 ~ 10 liter/min とした。したがって、距離及びガス流量をパラメータとする拡散領域における窒素プラズマの空間分布の詳細な実験結果が得られれば更に精密な酸化膜形成が可能になる。

本実施例は、上記リモート型の酸化膜形成装置 20 を使用して、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力で 99.9998 ~ 99.9999 % の高純度窒素ガスを用いて成膜するので、 O_2 が極めて僅かに含まれた環境であっても、酸素と窒素が共存した酸化膜が形成される。本実施例では、6 ナインの高純度窒素ガスに極微量含まれる不純物としての酸化物を使用しているが、不純物としての酸化物を使用する態様であっても、酸化膜形成装置 20 自身の成膜プロセスが優れているために、結果的には、高誘電率・低リーク電流の今までに存在しないような優れた特性の酸化膜が形成できた。なお、窒素ガスと酸化物との混合条件を定量的に検討した結果については、後述する。

図 17 は、Si 基板の窒化条件を説明する図であり、図 17 (a) は窒素プラズマ照射前の Si 表面の高速電子線回折像を表している。ここでは、図 17 (a) の高速電子線回折像から理解できるように、処理材料（被処理物）として用いた Si 基板（シリコンウェハ 30）の表面は、自然酸化膜がない状態のものを用いた。

また、図 17 (b) は、一旦チャンバ 26 内を高真空に排気した後に多量の窒素ガスを導入してチャンバ 26 内をパージしてチャンバ 26 内の圧力調整を行うに当たり、チャンバ 26 内を高真空に排気した後の窒素ガスを導入する前の、背圧 9×10^{-10} Torr におけるチャンバ 26 中の残留ガスの存在の分析結果である。この場合、図 17 (b) に示すように、酸化膜形成装置 20 が設置されるチャンバ 26 中には、 O_2 が 4.99×10^{-8} (Pa) すなわち 3.74×10^{-10} Torr、 H_2O が 5×10^{-7} (Pa) すなわち 3.75×10^{-10} Torr だけ残留している。

酸化窒化膜形成装置 20 を使用して、大気圧近傍の 500 Torr 以上の高い圧力下で酸素源として超微量（例えば 1 ppm 以下）の O_2 又は水 (H_2O) もしくは酸化物しか含まれない窒素ガスを用いて窒化膜を形成する。図 15 の構成を全く変えることなく、供給するガスを窒素ガス 100 % に変えるだけで良好な窒化膜を形成することができる。ここで、窒素ガス 100 % は、酸化窒化膜形成装置 20 の窒素ガス供給部 24 に、 H_2O 又は O_2 を選択的に吸着するフィルタを取り付けることで簡単に実現できる。

図 18 は、本実施例の装置及び方法により Si 基板に窒化温度 350 °C、窒化時間 10 min の成膜条件で形成された窒化膜の X 線光電子分光 (XPS) 測定結果を示す図である。縦軸にピーク強度 (a. u.)、横軸に結合エネルギー (eV) をとっている。図 18 (a) は Si のナローズペクトル測定結果を、図 18 (b) は N のナローズペクトル測定結果をそれぞれ示す。

図 18 に示す XPS 測定結果は、高純度窒素ガス (99.9998 %) を高純度ガスフィルターを通して酸化源 (H_2O , O_2) を 1 ppb 以下とした場合の実験例である。

高純度窒素ガス (99.9998 %) 中の酸化源 (H_2O , O_2) を 1 ppb 以下にすることによって、図 18 (a) に示すように、結合エネルギー 102 (eV) 辺りに Si-N 結合起因のピークがあり、このことから Si_3N_4 窒化膜が形成されていることが確かめられた。

より詳細な分析により形成された窒化膜は、窒化膜 ($Si_3N_{3.5}O_{0.7}$) であることが判明した。

図 19 は、本実施例の装置及び方法により成膜された窒化膜の、深さ方向の結合状態を示す図であり、図 19 (a) は Si のナローズペクトル測定結果を、図 19 (b) は N のナローズペクトル測定結果をそれぞれ示す。X 線光電子分光により測定したもので縦軸にピーク強度、横軸に結合エネルギー (eV) をとる。図 19 において、複数表したピーク曲線のうち、個々のピーク曲線が表している部分は、図中上から順に下にいくほど、成膜された窒化膜表面側から Si 基板に近づいていく。ピーク曲線の一番下は、Si 基板のものである。本例は、酸化源 (H_2O , O_2) が実質的にない（酸化源が 1 ppb 以下である）ので、SiO

に起因するピークは現れない。また、図 19 (b) から明らかなように Si-N の結合が窒化膜の深さ方向に均一に分布していることが確認できた。

次に、本実施例の装置及び方法により成膜された窒化膜のデバイス特性について説明する。

図 20 は、本実施の形態の装置及び方法により、窒化温度を、室温 (RT), 350℃, 500℃で異ならせて、窒化時間 10 min の成膜条件で形成された窒化膜それぞれの誘電特性を示す図である。

図 20 は、周波数 10 kHz の電圧を印加した時の前記窒化膜の容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) - 印加電圧 (V) の測定結果である。

同図に示された C-V 特性測定のように、窒化温度が、b. 室温 (RT), c. 350℃, d. 500℃と違っていても、いずれの場合も、a. 理論曲線 (Ideal curve) に対して、実験値 b. ~ d. は、理論曲線 a. に沿ったデバイス特性が得られた。

図 21 は、窒化膜のリーク電流特性についての比較図である。

図 21 に示されているように、窒化温度が室温 (RT), 350℃, 500℃と違ってても、本実施例の装置及び方法により、パルスプラズマ法による常圧プラズマ法 (AP Plasma) によって生成された膜厚 1.8 nm の窒化膜は、低压 CVD 法 (LP CVD) により生成した膜厚 3.0 nm の直接窒化膜 (Si_3N_4) や、ラジカルガンを用いた RF プラズマ法 (RF Plasma) により生成した膜厚 2.1 nm の直接窒化膜 (SiN) と比較しても、その膜厚が薄いにもかかわらず、リーク電流は 1 ~ 2 桁小さくなっており、電気特性 (絶縁性) に優れたものになっている。

なお、リーク電流がなぜこのように大幅に低減するかは現在解析中であるが、以下リーク電流の解析を通じて考察したい。

図 22 は、リーク電流の直接トンネル電流の解析を説明する図である。

リーク電流の伝導機構として挙げられるリーク電流効果は、(1) Pool-Frenkel 放出電流、(2) ショットキー放出電流、(3) F-N トンネル電流、(4) 直接トンネル電流が知られている。本発明者らは理論値と実験結果から (4) 直接トンネル電流によるリーク電流のみが関与していることを推測した。上記 (1) ~ (3) のリーク電流

は質の悪いリーク電流ということができ、(4)直接トンネル電流は理想的な絶縁膜のとき出現するリーク電流といえ、このことから本実施例の装置及び方法により形成された窒化膜は、絶縁膜として理想的な特性を持つ。上記(4)直接トンネル電流は、Wentzel-Kramers-Brillouin式で近似され、有効質量 m^* の増加が(4)直接トンネル電流によるリーク電流に関与していると推測される。

図23は、本実施例の装置及び方法により、大気圧近傍の圧力500 Torrで、窒化温度が350℃、窒化時間10 minの成膜条件で形成された膜厚1.8 nmの窒化膜の印加電圧(V)－リーク電流(A/cm²)の測定結果を示した図である。この場合も、大気圧近傍の500 Torrとさらに常圧近傍であるにもかかわらず、実験値(Experimental Curve)は、上述のWentzel-Kramers-Brillouin式で近似されたシミュレート値(simulated Curve)にほぼ一致する。このことから、本実施例の装置及び方法により形成された窒化膜は、電子の動きを示す有効質量 m^* が増大していると考えられる。

このように誘電特性に優れかつリーク電流を大幅に低減した優れたデバイス特性を有する窒化膜でありながら、その成膜プロセスは本実施例の装置及び方法によりSi基板などに容易に形成できること、従来よりも低温下の大気圧下での実施が可能であり容易にインライン化できることなど、既存の方法及び装置を基に容易に実施が可能である。

本酸窒化膜形成方法及び装置により製造された窒化膜は、リーク電流特性などのデバイス特性が従来の窒化膜にはない、又は従来の窒化膜では達成できないような理論値に近い優れた特性をもつことなどから新しい用途が期待される。

図24は、本実施例の装置及び方法により成膜されたSi窒化のカイネティクスを説明する図であり、図24(a)は窒化膜厚(nm)の窒化温度(℃)依存を、図24(b)は窒化膜厚(nm)の窒化時間(min)依存をそれぞれ示す。

図24(a)に示すように、窒化時間10 minの条件で窒化温度を25℃、300℃、500℃と3点とって観測した。その結果、各観測温度において窒化膜厚は1～2 nmで飽和することが明らかとなり、窒化反応は窒化温度に殆ど依存しないことが確かめられた。

また、図 2 4 (b) に示すように、窒化温度 3 5 0 ° C の条件で窒化時間を 0 . 5 m i n 、 3 m i n 、 1 0 m i n と 3 点 と っ て 観 測 し た 。 そ の 結 果 、 各 観 測 時 間 に お い て 窒 化 膜 厚 は 1 ~ 2 n m 近 辺 で 飽 和 す る こ と が 明 ら か と な り 、 窒 化 反 応 は 窒 化 時 間 に 殆 ど 依 存 し な い こ と が 確 か め ら れ た 。

そこで、窒化膜の生成において、中性活性種である N_2 (2nd p. s.) 、 及び N_2 (H. I. R.) のいずれが窒化膜の生成に寄与しているかを考慮し、生成する膜厚の制御の可能性、並びに窒化膜の電気特性（絶縁性）について、図 2 5 及び図 2 6 により説明する。

図 2 5 は、窒化温度を 3 5 0 ° C 、窒化時間を 1 0 m i n で、窒素ガスの圧力を 5 0 ~ 7 0 0 T o r r で変化させた場合の、窒化膜の膜厚－圧力特性、及び中性活性種である N_2 (2nd p. s.) の発光強度－圧力特性を示した図である。この場合に、構造評価（X 線光電子分光測定）から算出した生成された窒化膜の組成は、 $Si_3N_{3.5}O_{0.7}$ であった。

図 2 5 に示すように、4 0 0 ~ 7 0 0 T o r r の圧力範囲において、窒化膜の膜厚は 1 . 6 n m と一定値を示し、5 0 ~ 4 0 0 T o r r の圧力範囲において圧力の減少とともに減少する。この圧力に対する窒化膜の膜厚の変化は、発光分析により観測される中性活性種である N_2 (2nd p. s.) の発光強度－圧力特性の中性活性種 N_2 (2nd p. s.) の発光強度の変化と一致しており、中性活性種 N_2 (2nd p. s.) が大気圧近傍における窒化反応に寄与していることが判明した。

図 2 6 は、窒素ガスの圧力を変化させた場合の、窒化膜の膜厚－窒化温度特性を示した図である。

図 2 6 、 及び 前 述 の 図 2 4 に も 示 さ れ て い る よ う に 、 同 じ 窒 素 ガ ス の 圧 力 の 大 き さ で あ れ ば 、 生 成 さ れ る 窒 化 膜 の 膜 厚 は 窒 化 温 度 に 依 存 せ ず 、 同 様 の 反 応 機 構 に よ り 窒 化 膜 が 形 成 し て い る こ と が 判 明 し た 。

この結果、中性活性種 N_2 (2nd p. s.) の生成量を窒素ガスの圧力の大きさによって制御することによって、生成する窒化膜の膜厚を意図的に制御できることが判明した。

また、窒化膜の電気特性（絶縁性）についても、図 2 0 の窒化膜の場合でも説明したように、窒化温度が室温（R T）, 3 5 0 ° C , 5 0 0 ° C と違っても、その

容量－電圧特性（C－V特性）はほぼ一致しており、また図21の窒化膜の場合でも説明したように、印加電圧－リーク電流特性（I－V特性）は窒化温度の違いにかかわらず一致していることから、窒化温度に依存しないことが理解できる。

この結果、図24により説明したように、窒化反応が窒化温度に殆ど依存しないこととも関係し、窒素ガスの圧力の大きさにより、中性活性種 N_2 （2nd p.s.）の生成量を制御することによって、生成する窒化膜の電気特性（絶縁性）についても意図的に制御することができる。

一方、図27、図28は、上記500 Torrの圧力、350℃の窒化温度で窒化膜を形成した場合の、窒化時間と生成された窒化膜の厚さとの関係を、パルスプラズマ法による常圧プラズマ法（AP Plasma）とRFプラズマ法（RF Plasma）とで対比して示した図である。なお、図27と図28とは、横軸の窒化時間のスケールが線形か対数かで異なるだけで、同じデータを表したものである。

図27、図28において、常圧プラズマ法とRFプラズマ法とも、その窒化時間によって約1 nmの膜厚範囲を窒化時間の変化により制御可能であるが、常圧プラズマ法はその窒化時間に依存する膜厚の変化が、RFプラズマ法の窒化時間に依存する膜厚の変化に対して急峻になっているものの、その変化は0.1 minから10 minの時間範囲内なので、容易に制御できるものである。そして、常圧プラズマ法による窒化時間に依存する膜厚の変化領域は、RFプラズマ法の窒化時間に依存する膜厚の変化領域よりも、膜厚が薄くなっている。

したがって、図27、図28に示されているように、RFプラズマ法に対して、常圧プラズマ法は、同じ窒素ガスの圧力、同じ窒化温度であっても、より薄い窒化膜を、短時間で形成することができる。

この結果、中性活性種 N_2 （2nd p.s.）の生成量を窒素ガスの圧力の大きさを一定に保持し窒化時間を制御することによっても、生成する窒化膜の膜厚を意図的に制御することができる。

次に、図29は、窒化膜の膜厚と基板温度との関係を、常圧プラズマ法（AP Plasma）とRFプラズマ法（RF Plasma、）とを対比して示したものである。

図29では、常圧プラズマ法では、上記500 Torrの圧力、窒化時間10

m i n の成膜条件で、基板温度の温度（窒化温度）を $R T \sim 500^{\circ}C$ の範囲で変化させて形成したそれぞれの窒化膜の膜厚を示している。また、R F プラズマ法では、圧力 $1 \times 10^{-5} T o r r$ の圧力、窒化時間 60 m i n の成膜条件で、基板温度の温度（窒化温度）を $R T \sim 500^{\circ}C$ の範囲で変化させて形成したそれぞれ窒化膜の膜厚を示している。

常圧プラズマ法で生成した窒化膜の膜厚は、その窒化温度によらず、一定の膜厚の窒化膜が得られるのに対し、R F プラズマ法で生成した窒化膜の膜厚は、その窒化温度の大きさに違いによって、その膜厚がほぼ 1 n m の範囲で変動してしまう。

したがって、常圧プラズマ法で生成した窒化膜を生成する場合は、基板温度の温度（窒化温度）によらず一定の膜厚の窒化膜を生成することができる。

上記説明したように、生成する膜厚の制御を行う場合、本実施の形態による常圧プラズマ法では、中性活性種 N_2 (2nd p. s.) の生成量を窒素ガスの圧力の大きさを制御し、その窒化時間を制御するだけで、容易に所望の膜厚、すなわち生成した窒化膜の電気特性（絶縁性）を制御することができる。

なお、説明において、本発明と対比した R F プラズマ法による酸窒化膜及び窒化膜の生成は、図 30 に示す如くの装置を用いて行った。

図 30 において、R F プラズマ窒化膜形成装置 50 は、反応室 51 内に、被処理物としての基板 52 が設置されるステージ 53 と、R F 高周波が印加され導入ガスをラジカル化するためのラジカルガン 54 とを備え、ラジカルガン 54 にはガス供給源（窒素ガス）55 に接続され、反応室 51 には当該反応室を低圧下にするためのポンプ（例えば、ターボ分子ポンプ；TMP）56 に接続された構成となっている。

図 31 は、このように構成された R F プラズマ窒化膜形成装置 50 と、上記説明した本発明の窒化膜形成装置により、被処理物としての基板（p - t y p e (1 1 1) S i) に室温～ $500^{\circ}C$ の所定の窒化温度範囲で窒化膜を形成する場合の比較表である。

このように、本発明の窒化膜形成装置によれば、R F プラズマ窒化膜形成装置 50 と比べ、大気圧近傍の圧力下で、しかも極めて短い処理時間（窒化時間）で

窒化膜を形成することができる。

本実施例の装置及び方法により形成された窒化膜の特徴をまとめると以下のようになる。

構造評価 (X P S) で表されるように、高純度窒素ガスを高純度ガスフィルターを通して供給することで酸化源 (H_2O , O_2) を 1 p p b 以下にし、窒化膜 $Si_3N_{3.5}O_{0.7}$ が形成された。また、形成された Si-N の結合は窒化膜の深さ方向に均一に分布していることが確かめられた。

また、Si 窒化のカイネティックスで表されるように、窒化反応は窒化時間・窒化温度に依存せず、かつ窒化膜厚が 1 ~ 2 nm で飽和し窒化が完了するので低温・高速窒化が可能になる。

窒化時間の大幅な短縮は、プロセス工程の時間効率を高めることにつながる。

また、1.6 nm の完全な窒化膜が形成でき、かつその窒化膜厚が 1.6 nm でストップすることは、例えば CVD 膜付けプロセスと組み合わせることで、量子デバイスをはじめとする新しい材料の可能性が広がる。

例えば、窒化プロセスを厳密に制御できることから前記図 2 中の左側ブロックに示すように、例えば MOS トランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物 (例えば ZrO_2 , HfO_2) に窒素 N を微量ドーピングすることが可能となる。また、Ga、In、Al などを含む成膜ガスと一緒に本窒素プラズマを使って、前記図 2 中の右側ブロックに示すように、窒化物半導体膜 (例えば GaN, InN, AlN) を成膜することが可能になる。

[実施例 2]

[窒素ガスと酸化物との混合条件]

次に、本発明の酸窒化膜並びに窒化膜の形成方法及び装置において、電極板間に導入される窒素ガスに混入した O_2 の添加量 (導入される窒素ガスに含まれてガス供給部 24 から供給される O_2 の流量) との関係により、窒素ガスと酸化物との混合条件について説明する。

図 3 2 は、電極板間に導入される窒素ガスの流量を 10 s l m と固定し、混入した O_2 の添加量に応じた生成された酸窒化膜の誘電特性を示した図である。圧力は、500 Torr になるように、排気量を調節した。

図 3 2 の C-V 特性測定に示すように、高純度の N_2 ガスの C-V 特性曲線 a. を基準として、その窒素ガスに対して酸素ガスが添加していくと、その添加量の増加に応じて、C-V 特性曲線 b. ~ e. に示すように、特性曲線のヒステリシスカーブの広がり小さくなることが判明した。

一方、図 3 3 は、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量と図 3 2 に示した C-V 特性曲線のヒステリシス特性のフラットバンドシフト（フラットバンド電圧シフト）との関係と、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量と図 3 2 に示したヒステリシス特性のヒステリシス幅との関係との相関を示した図である。

図 3 3 に示されるように、C-V 特性曲線のヒステリシス特性のフラットバンドシフトは、窒素ガスにほとんど酸素ガスが添加していない酸素添加量が 0 ~ 2 s c c m の領域では、印加電圧の負電圧側に偏って飽和しており、酸素添加量が 2 s c c m を超えると、C-V 特性曲線のヒステリシス特性のフラットバンドシフトは、印加電圧の正電圧側に変移（シフト）し始める。

これに対して、C-V 特性曲線のヒステリシス幅は、窒素ガスにほとんど酸素ガスが添加していない酸素添加量が 0 ~ 2 s c c m の領域では、C-V 特性曲線のヒステリシス幅は増大した状態で飽和しているが、酸素添加量が 2 ~ 3. 5 s c c m の領域では、C-V 特性曲線のヒステリシス幅は減少し、酸素添加量が 3. 5 s c c m より大きい領域では減少した状態で飽和することが判明した。

これより、C-V 特性曲線のヒステリシスカーブの広がり、酸素添加量が増加すれば小さくなって好ましいが、反対に、C-V 特性曲線のヒステリシス特性のフラットバンドシフトは、酸素添加量が増加すると、変移（シフト）が進行し、その値が印加電圧の正電圧側に対するずれが増大してしまう。

そのため、生成した酸窒化膜の C-V 特性を考慮すると、そのヒステリシス特性のヒステリシス幅が減少し、フラットバンドシフトが正負いずれの側にも偏っていない、窒素ガスに酸素ガスを 5. 5 s c c m 添加した状態が好ましく、酸窒化膜の C-V 特性を第 1 に考えれば、窒素ガスに酸素ガスがわずかではあるが添加されているほうが好ましいことが判明した。

図 3 4 は電極板間に導入される窒素ガスに混入した O_2 の添加量に応じた絶縁電圧（誘電電圧）とリーク電流との関係を示した図である。

図 3 4 より、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量を増大させていくと、リーク電流は減少するが、図中には図示しないが、添加しすぎてもよくないことが判明した。

O_2 の添加量が 5 . 5 s c c m の時に得られた酸化膜の組成は、X P S から $Si_3N_{1.2}O_{4.3}$ と計算された。

したがって、リーク電流の抑制を考えた場合、必ずしも高純度の窒素ガスが好ましいものではないことが判明した。

次に、上述したリーク電流との関係をも考慮し、電極板間に導入される窒素ガスへの酸素ガスの添加について、さらに説明する。

図 3 5 は、導入される窒素ガスに酸素ガスを混入しない場合の、ダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示した図である。

図 3 6 は、導入される窒素ガスに酸素ガスを 1 . 5 s c c m だけ添加した場合の、ダイレクトプラズマ方式で観測した窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果を示した図である。

図 3 5、図 3 6 とも、縦軸が発光強度 (a . u .) を、横軸が波長 (n m) をそれぞれ表し、 N_2 (2nd p. s.) が支配的に観測される波長 3 0 0 ~ 4 0 0 n m 近傍の波長 2 0 0 ~ 3 5 0 (n m) 部分を示している。

図 3 5 に示した窒素ガスに酸素ガスを混入しない場合は、波長 3 0 0 ~ 3 5 0 (n m) 部分に、プラズマ化された窒素ガス N_2 (2nd p. s.) が支配的に観測されている。これに対し、図 3 6 に示した窒素ガスに酸素ガスを 1 . 5 s c c m 添加した場合は、図 3 5 に示した窒素ガスに酸素ガスを混入しない場合と同様に、波長 3 0 0 ~ 3 5 0 (n m) 部分に、プラズマ化された窒素ガス N_2 (2nd p. s.) が支配的に観測されている。さらに、窒素ガスに酸素ガスを 1 . 5 s c c m 添加した場合は、波長 2 0 0 ~ 3 0 0 n m 部分に、窒素ガスに酸素ガスを混入しない場合には確認できなかった $NO-\gamma$ に由来する発光の発生を確認できた。

このことから、 $NO-\gamma$ の発生状態を確認することによって、電極板間に導入された窒素ガスに酸素ガスが混入しているか否かを確認できることが判明した。

そこで、窒素ガスに対して酸素ガスの添加量をそれぞれ変化させた場合について、それぞれダイレクトプラズマ方式で観測した。

図 3 7 は、この変化させた酸素ガスの添加量毎の窒素プラズマ発光のスペクトル分析結果に基づいて、酸素ガスの添加量と N_2 (2^{nd} p. s.) 及び $NO-\gamma$ それぞれの発光強度との関係を示した図である。図 3 7 においては、縦軸が N_2 (2^{nd} p. s.) の発光強度 (M c p s) 及び $NO-\gamma$ の発光強度 (k c p s) を、横軸が酸素ガスの添加量 (s c c m) を表す。

この場合、 N_2 (2^{nd} p. s.) の発光強度 (M c p s) は、酸素ガスを混入していない場合は 2. 0 M c p s であるが、酸素ガスの混入 (添加) 開始とともに発光強度が減少し、酸素ガスが 0. 5 s c c m 添加された後は、図示されている酸素ガスの添加量は 3 s c c m までであるが、それ以降は酸素ガスの添加量が増加しても、 N_2 (2^{nd} p. s.) の発光強度 (M c p s) は一定値 (この場合、0. 7 M c p s) に飽和することが判明した。これに対し、 $NO-\gamma$ の発光は、酸素ガスを混入していない場合はほとんど検出されないが、酸素ガスの混入 (添加) 開始とともに発光強度が増加し、図示されている酸素ガスの添加量は 3 s c c m までであるが、酸素ガスが 3. 0 s c c m 添加された後は、酸素ガスの添加量が増加しても、 $NO-\gamma$ の発光強度 (k c p s) は一定値 (この場合、2. 2 k c p s) に飽和することが判明した。

これより、 N_2 (2^{nd} p. s.) の発光強度及び $NO-\gamma$ の発光強度とも、酸素ガスの添加量がそれぞれ所定の添加量を超えると、酸素ガスの添加量に依存しないことが判明した。

そこで、S i 基板の窒化温度を 3 5 0 °C、窒化時間を 1 0 m i n の一定成膜条件で、窒素ガスに対する酸素ガスの添加量をそれぞれ変化させて形成した膜の構造評価 (X P S) を行った。

図 3 8 は、この窒素ガスに対する酸素ガスの添加量をそれぞれ変化させて形成した膜について、酸素ガスの添加量と S i 2 p 結合エネルギーとの関係を示した図である。

この場合、酸素ガスの添加量が 0 ~ 1. 5 s c c m までは、形成した膜の S i 2 p 結合エネルギーは 1 0 2. 0 e v で一定であるのに対し、酸素ガスの添加量が 1. 5 s c c m を超えると、形成した膜の S i 2 p 結合エネルギーは増加し始め、酸素ガスの添加量が 3. 5 s c c m を超えた辺りからは、形成した膜の S i

2 p 結合エネルギーは 103.2 eV 近傍で飽和し始めることが判明した。

ところで、この Si 2 p 結合エネルギーの値に着目してみると、酸素ガスの添加量が $0 \sim 1.5 \text{ sccm}$ に対応した Si 2 p 結合エネルギーの 102.0 eV は、窒化膜 $\text{Si}_3\text{N}_{3.5}\text{O}_{0.7}$ の結合エネルギーに該当し、酸素ガスの添加量が、Si 2 p 結合エネルギーが飽和し始めた後の酸素ガスの添加量が 5.5 sccm に対応した Si 2 p 結合エネルギーの 102.0 eV は、酸窒化膜 $\text{Si}_3\text{N}_{1.2}\text{O}_{4.3}$ の結合エネルギーに該当している。

これらより、酸窒化膜の酸素比率が高くなる（増加する）時に、 $\text{NO-}\gamma$ の発光の増加及び飽和の傾向と、酸素比率（酸素ガスの添加量）の増加及び飽和の挙動が一致するので、この $\text{NO-}\gamma$ の発光が見られるプラズマ条件で $\text{NO-}\gamma$ の発光強度に基づいて窒化処理を行うことによって、窒化膜並びに酸窒化膜を形成するに当たり、窒素ガスに混入する酸素ガスの添加量を制御することと同等な効果が得られることが判明した。

したがって、窒素ガス中に不純物として極微量の酸化物が含まれている場合や、電極に配した固体誘電体に含まれている酸化物からのコンタミを考慮しなければならない場合であっても、 $\text{NO-}\gamma$ の発光強度に基づき、酸素ガスの添加量を正確に制御することができる。

本発明の窒化膜形成方法及び酸窒化膜形成方法によれば、窒化プロセスを厳密に制御できることから前記図 2 中の左側ブロックに示すように、例えば MOS トランジスタの高誘電率絶縁体などの酸化物（例えば ZrO_2 , HfO_2 ）に窒素 N を微量ドーピングする。 ZrO_2 , HfO_2 などの成膜と一緒に本窒素プラズマを使うと膜中に窒素が含まれる、つまり窒素がドーピングされた膜が形成される。また、酸化膜を薄く成膜して表面を本窒素プラズマ処理する工程を繰り返しても膜中に窒素が含まれる。前者は膜の表面に、後者は膜の中まで窒素がドーピングされる。この工程を CVD 膜付けプロセスで行うことができる。

産業上の利用可能性

本発明は、窒化膜・酸窒化膜を用いる半導体表面制御、窒素ドーピングを用いる MOS トランジスタ、窒化物半導体、さらには発光素子、光デバイス、通信デ

バイスなど、窒化膜及び酸窒化膜に用いる幅広い用途に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に1 p p mよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に酸窒化膜を形成することを特徴とする酸窒化膜の形成方法。
2. 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に1 p p m以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする窒化膜の形成方法。
3. 前記大気圧近傍の圧力下は、300 Torr以上の圧力下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。
4. 前記大気圧近傍の圧力下は、300 Torr以上の圧力下であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の窒化膜の形成方法。
5. 前記大気圧近傍の圧力下は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂ (H. I. R.) 及び／又はN₂ (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する圧力下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。
6. 前記プラズマが得られる大気圧近傍のガス雰囲気は、発光分析で観測した場合にNO-γに由来する発光が観測されるガス雰囲気であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項記載の酸窒化膜の形成方法。
7. 前記大気圧近傍の圧力下は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂ (H. I. R.) 及び／又はN₂ (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する圧力下であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の窒化膜の形成方法。
8. 前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂ (2nd p. s.)、及び／又は、N₂ (H. I. R.) 活性種が支配的であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。
9. 前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂ (2nd p. s.)

）、及び／又は、 N_2 （H. I. R.）活性種が支配的であることを特徴とすることを特徴とする請求の範囲第2項記載の窒化膜の形成方法。

10．前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみであることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第8項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

11．前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみであることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第7項、第9項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

12．前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第8項、第10項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

13．前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第7項、第9項、第11項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

14．前記固体誘電体は、酸化物を実質的に含まない誘電体であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第8項、第10項、第12項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

15．前記固体誘電体は、酸化物を実質的に含まない誘電体であることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第7項、第9項、第11項、第13項記載の窒化膜の形成方法。

16．前記被処理物の表面温度は、 50°C 以上、好ましくは 100°C 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第8項、第10項、第12項、第14項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

17．前記被処理物の表面温度は、 50°C 以上、好ましくは 100°C 以上であることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第7項、第9項、第11項、第13項、第15項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

18．前記窒素ガスは、好ましくは1ppb以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスであることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第7項、第9項、第11項、第13項、第15項、第17項いずれかに記載の窒化膜及び酸窒化膜

の形成方法。

19. 1 ppmよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマに被処理物を接触させて、当該被処理物の表面に形成してなる酸窒化膜。

20. 1 ppm以下、より好ましくは1 ppb以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマに被処理物を接触させて、当該被処理物の表面に形成してなる窒化膜。

21. 1 ppmよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマと接触することにより形成された酸窒化膜を表面に有する基材。

22. 1 ppm以下、より好ましくは1 ppb以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマと接触することにより形成された窒化膜を表面に有する基材。

23. 少なくとも一方の対向面に酸化物を含まない固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入する機構と、該電極間に電界を印加する機構と、該電界により得られるプラズマを被処理物に接触させる機構とを備えることを特徴とする窒化膜及び酸窒化膜の形成装置。

24. 前記プラズマを被処理物に接触させる機構は、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを被処理物に直接接触させるダイレクト型であることを特徴とする請求の範囲第23項記載の窒化膜及び酸窒化膜の形成装置。

25. 前記プラズマを被処理物に接触させる機構は、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを当該対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触させるリモート型である

ことを特徴とする請求の範囲第23項記載の窒化膜及び酸窒化膜の形成装置。

26. 前記リモート型において拡散領域で被処理物にプラズマを接触させるための機構は、前記固体誘電体に形成され、前記対向電極間で発生したプラズマを当該対向電極間の放電空間外に配置された該被処理物に向けて導く吹き出し口ノズルを備えている

ことを特徴とする請求の範囲第 2 5 項記載の窒化膜形成装置。

補正書の請求の範囲

[2005年9月5日(05.09.2005)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲2、7-18、20、22及び23は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

1. 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に1 p p mよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に酸窒化膜を形成することを特徴とする酸窒化膜の形成方法。
2. (補正後) 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に1 p p m以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入して電界を印加することにより得られるN₂(H. I. R.) 及び／又はN₂(2nd p. s.) 活性種が支配的に出現しているプラズマを被処理物に接触させ、該被処理物表面に窒化膜を形成することを特徴とする窒化膜の形成方法。
3. 前記大気圧近傍の圧力下は、300 Torr以上の圧力下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。
4. 前記大気圧近傍の圧力下は、300 Torr以上の圧力下であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の窒化膜の形成方法。
5. 前記大気圧近傍の圧力下は、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂(H. I. R.) 及び／又はN₂(2nd p. s.) 活性種が支配的に出現する圧力下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。
6. 前記プラズマが得られる大気圧近傍のガス雰囲気は、発光分析で観測した場合にNO-γに由来する発光が観測されるガス雰囲気であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項記載の酸窒化膜の形成方法。
7. (補正後) 前記大気圧近傍の圧力下は、さらに好ましくは500～800 Torrの圧力下であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の酸窒化膜の形成方法。
8. (補正後) 前記大気圧近傍の圧力下は、さらに好ましくは500～800 Torrの圧力下であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の窒化膜の形成方法。
9. (補正後) 前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、N₂(2nd p. s.)

）、及び／又は、 N_2 （H.I.R.）活性種が支配的であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の酸窒化膜の形成方法。

10.（補正後）前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみであることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第7項、第9項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

11.（補正後）前記プラズマは、発光分析で観測される窒素活性種のうち、中性活性種のみであることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第8項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

12.（補正後）前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第7項、第9項、第10項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

13.（補正後）前記プラズマは、前記対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触されることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第8項、第11項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

14.（補正後）前記固体誘電体は、酸化物を実質的に含まない誘電体であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第7項、第9項、第10項、第12項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

15.（補正後）前記固体誘電体は、酸化物を実質的に含まない誘電体であることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第8項、第11項、第13項記載の窒化膜の形成方法。

16.（補正後）前記被処理物の表面温度は、 50°C 以上、好ましくは 100°C 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項、第3項、第5項、第6項、第7項、第9項、第10項、第12項、第14項いずれかに記載の酸窒化膜の形成方法。

17.（補正後）前記被処理物の表面温度は、 50°C 以上、好ましくは 100°C 以上であることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第8項、第11項、第13項、第15項いずれかに記載の窒化膜の形成方法。

18.（補正後）前記窒素ガスは、好ましくは1ppb以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスであることを特徴とする請求の範囲第2項、第4項、第8項、第11項、第13項、第15項、第17項いずれかに記載の窒化膜及び酸窒化膜

の形成方法。

19. 1 p p mよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマに被処理物を接触させて、当該被処理物の表面に形成してなる酸窒化膜。

20. (補正後) 1 p p m以下、より好ましくは1 p p b以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られる N_2 (H. I. R.) 及び／又は N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的に出現しているプラズマに被処理物を接触させて、当該被処理物の表面に形成してなる窒化膜。

21. 1 p p mよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスに電界を印加して得られるプラズマと接触することにより形成された酸窒化膜を表面に有する基材。

22. (補正後) 1 p p m以下、より好ましくは1 p p b以下の酸素又は酸化物を含む高純度窒素ガスに電界を印加して得られる N_2 (H. I. R.) 及び／又は N_2 (2nd p. s.) 活性種が支配的なプラズマと接触することにより形成された窒化膜を表面に有する基材。

23. (補正後) 少なくとも一方の対向面に酸化物を含まない固体誘電体が設置された一对の対向電極と、当該一对の対向電極間に1 p p mよりも多く0.2%以下の酸素又は酸化物を含む窒素ガスを導入する機構と、該電極間に電界を印加する機構と、該電界により得られるプラズマを被処理物に接触させる機構とを備える

ことを特徴とする酸窒化膜の形成装置。

24. 前記プラズマを被処理物に接触させる機構は、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを被処理物に直接接触させるダイレクト型である

ことを特徴とする請求の範囲第23項記載の窒化膜及び酸窒化膜の形成装置。

25. 前記プラズマを被処理物に接触させる機構は、前記対向電極間の放電空間で発生するプラズマを当該対向電極間の放電空間の外の拡散領域で前記被処理物に接触させるリモート型である

ことを特徴とする請求の範囲第23項記載の窒化膜及び酸窒化膜の形成装置。

26. 前記リモート型において拡散領域で被処理物にプラズマを接触させるための機構は、前記固体誘電体に形成され、前記対向電極間で発生したプラズマを当該対向電極間の放電空間外に配置された該被処理物に向けて導く吹き出し口ノズルを備えている

図1

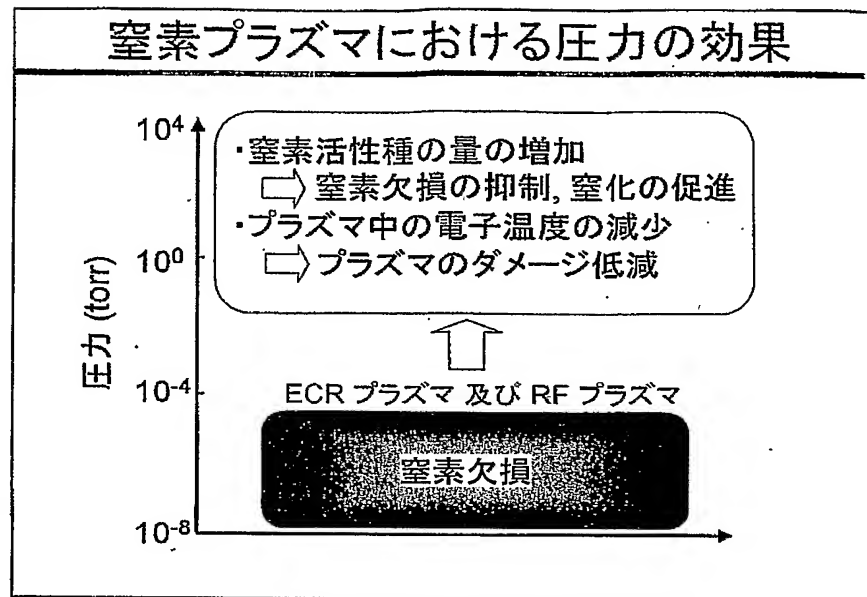


図2

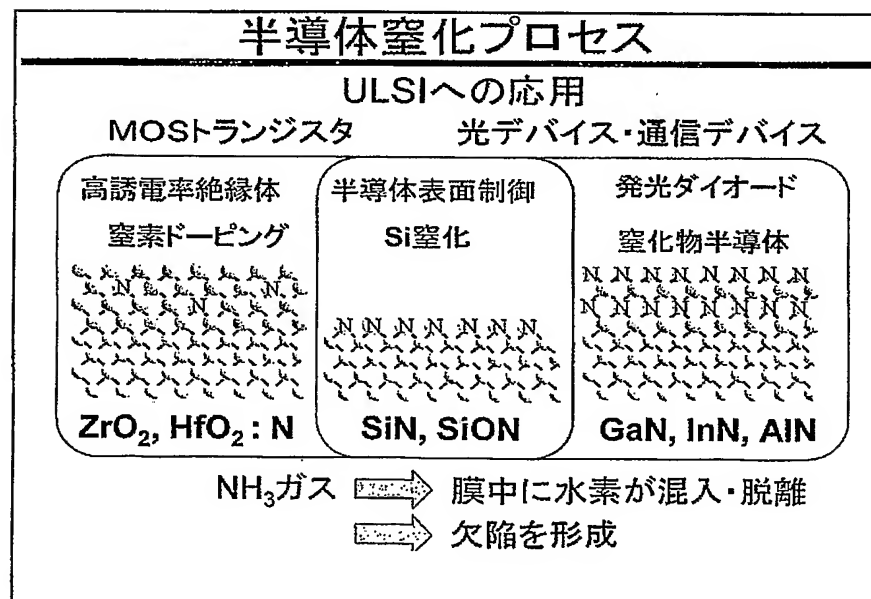


図3

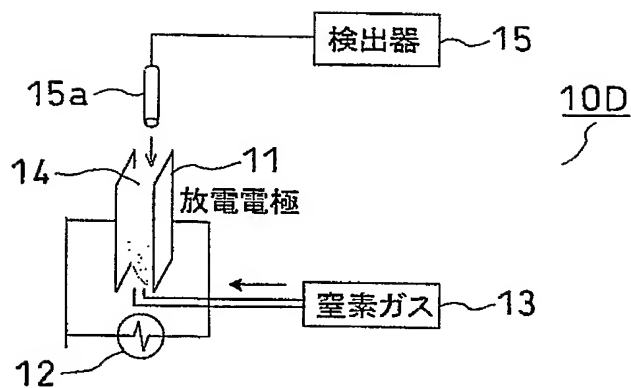


図4

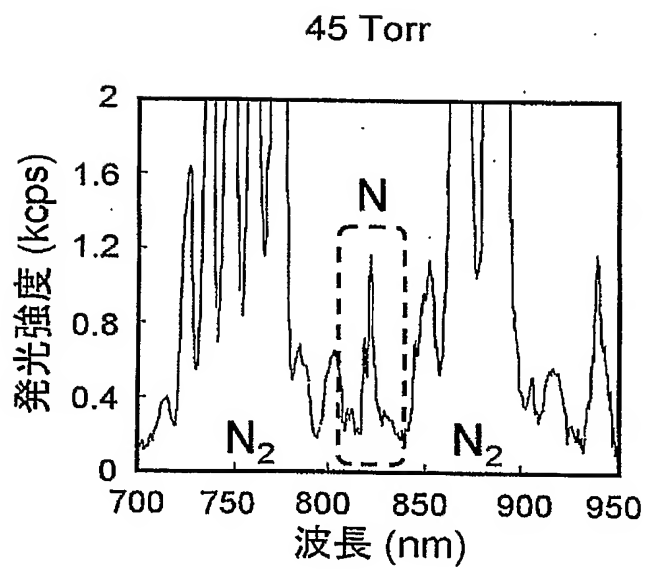


図5

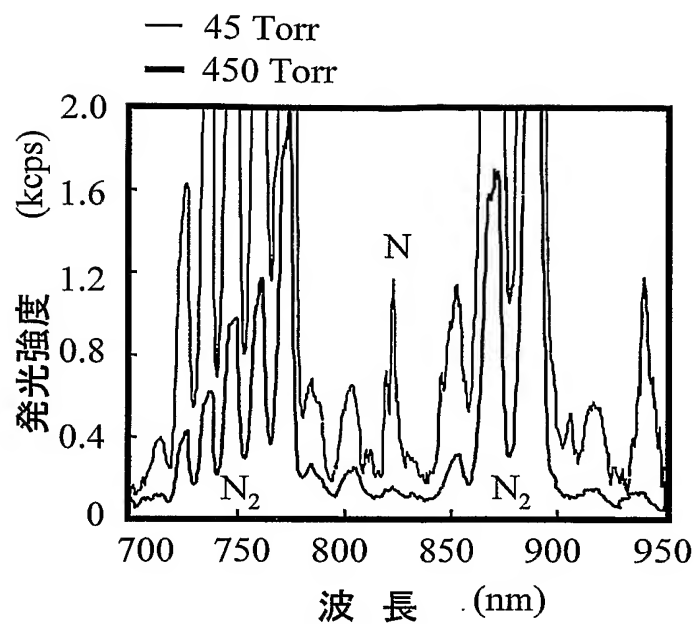


図6

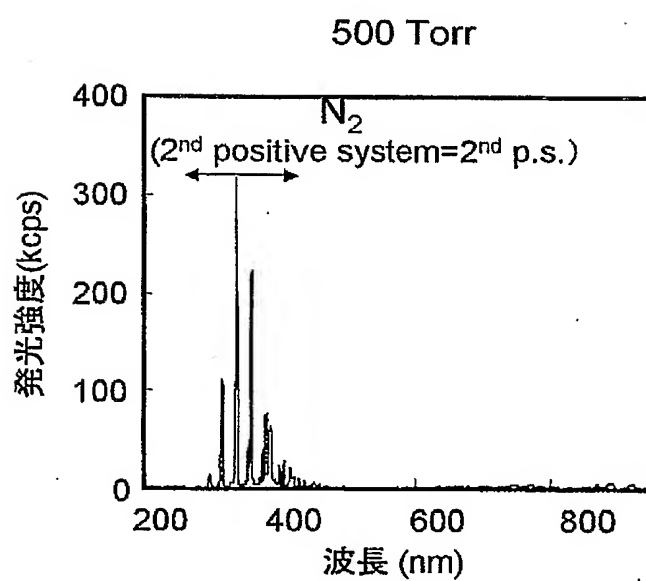


図7

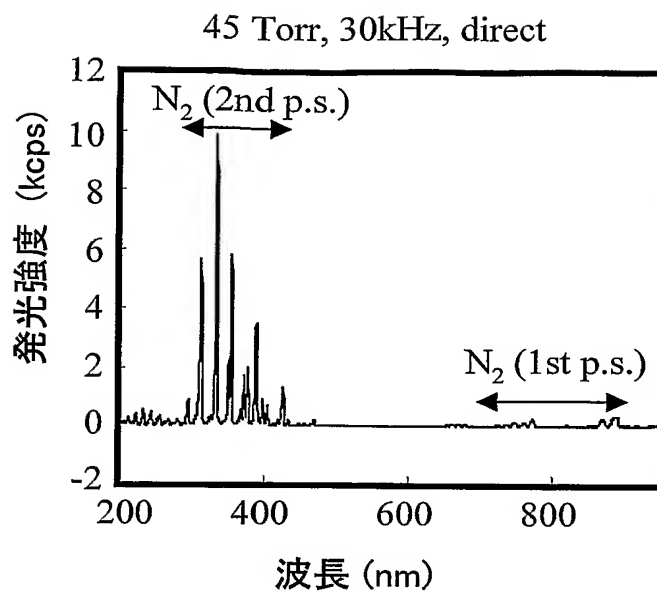


図8

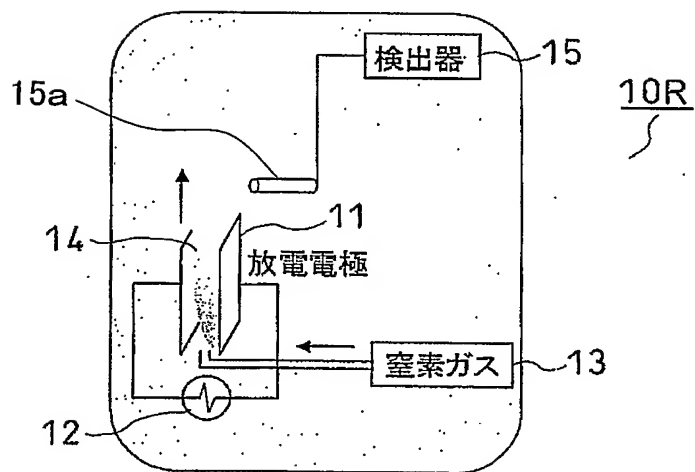


図9

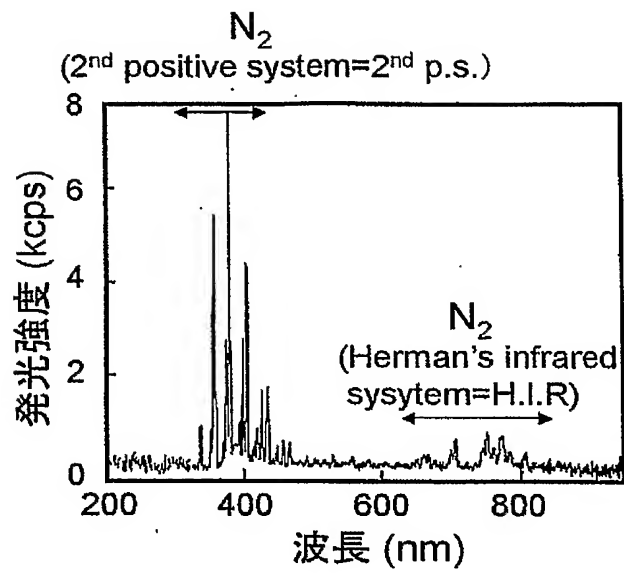
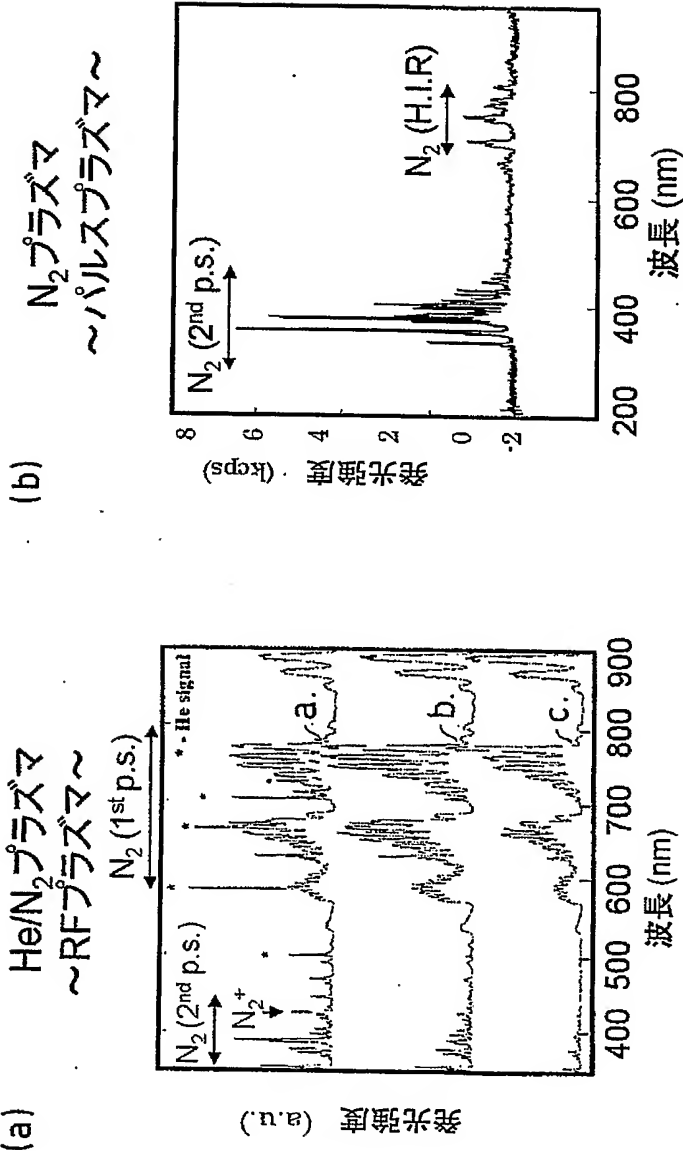
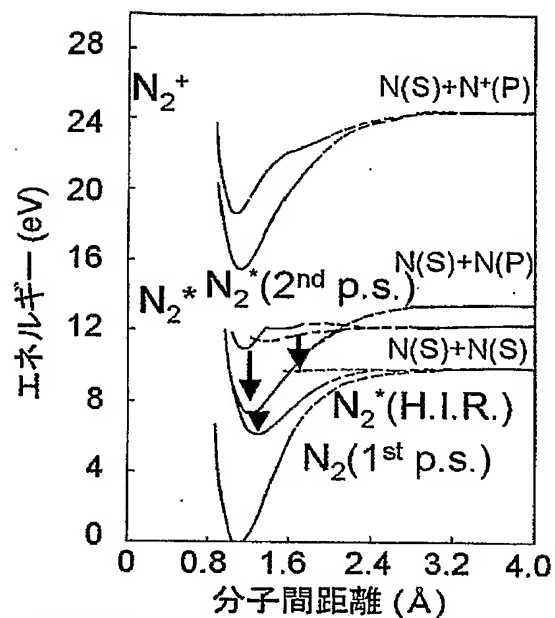


図10



H. Niimi et al., J. Appl. Phys. 91, 48, (2002)

図 11



A.N. Wright and C.A. Winkler, Active nitrogen
(Academic, New York, 1968)

図 12

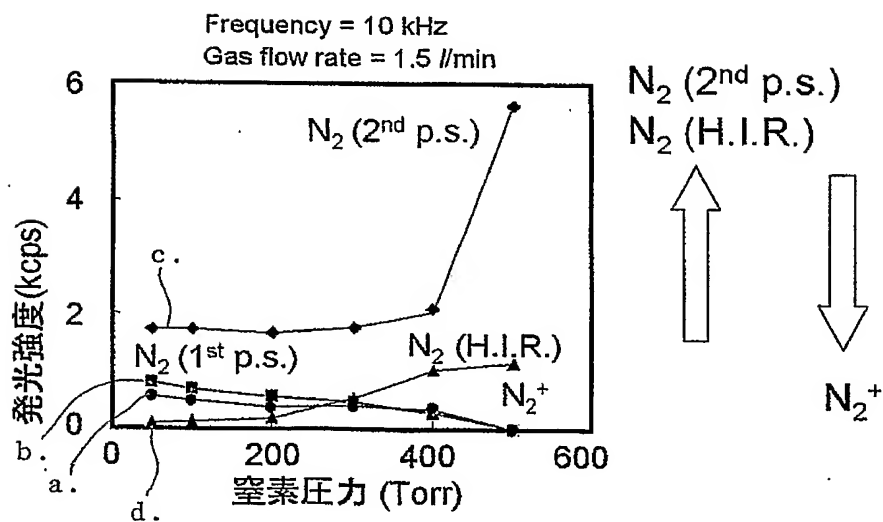
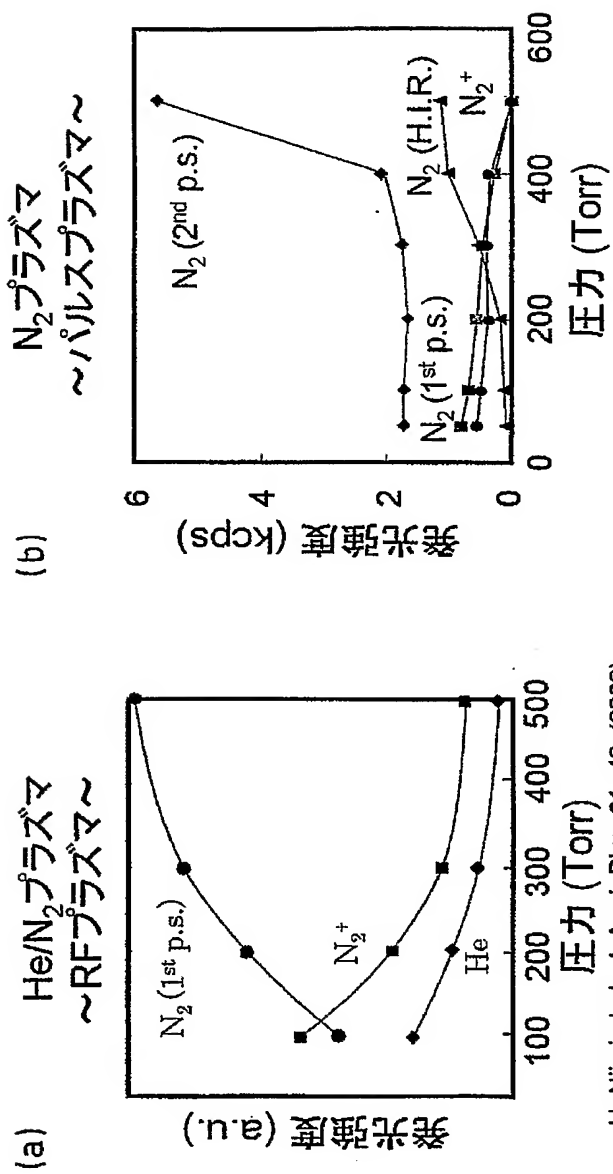


図13



H. Niimi et al., J. Appl. Phys. 91, 48, (2002)

図14

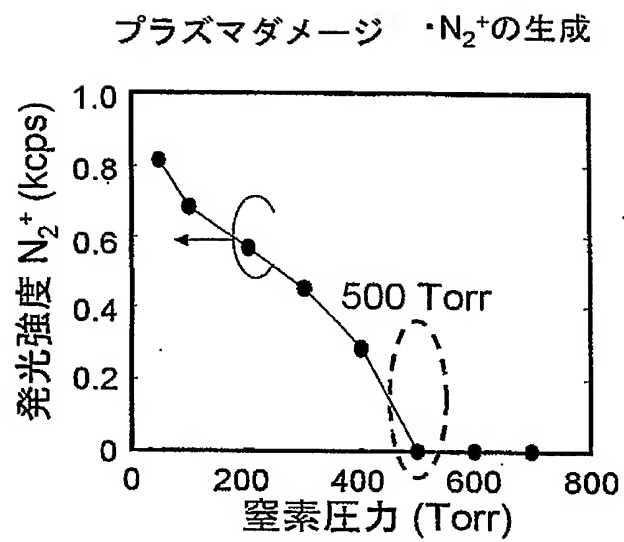


図15

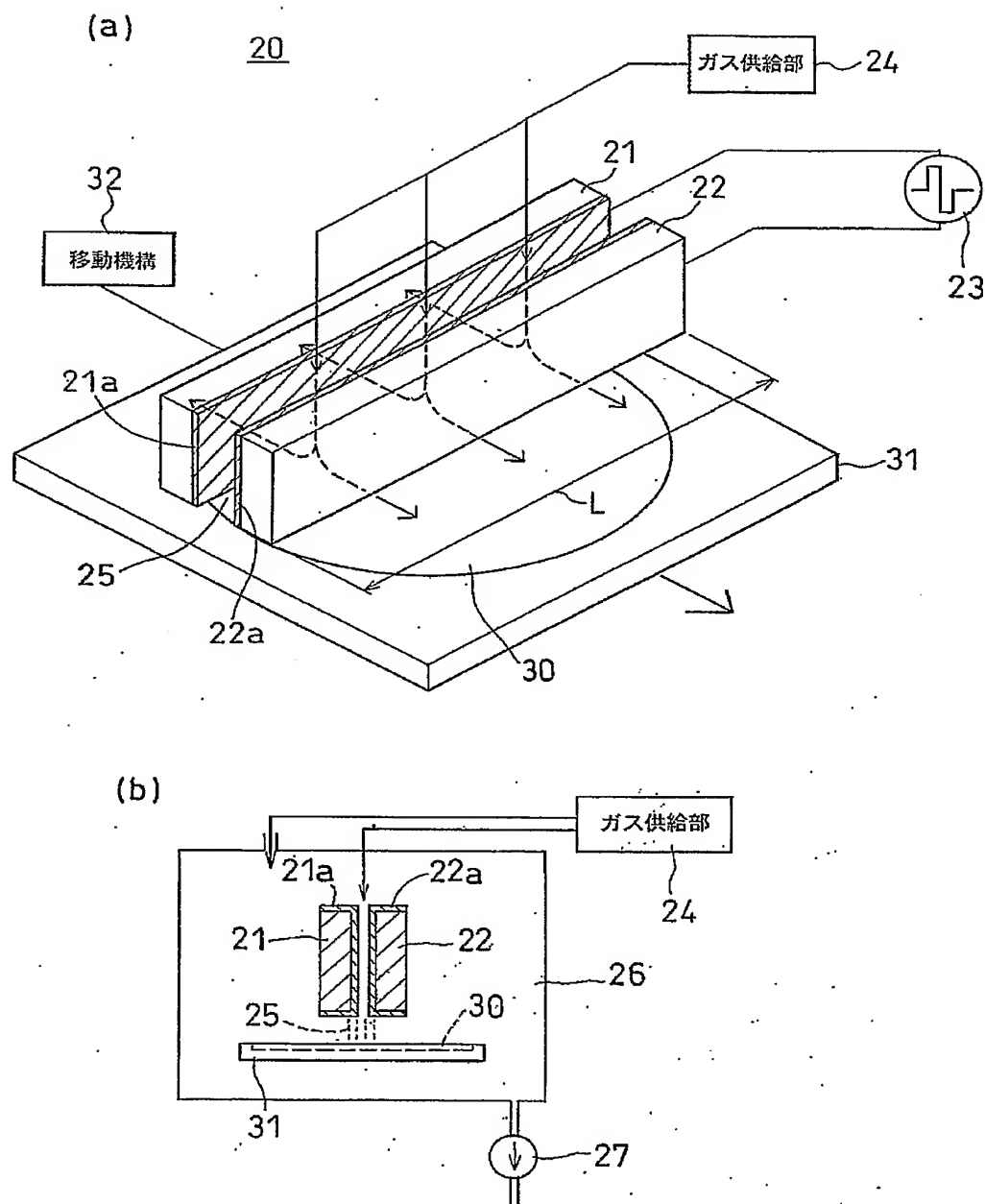


図 16

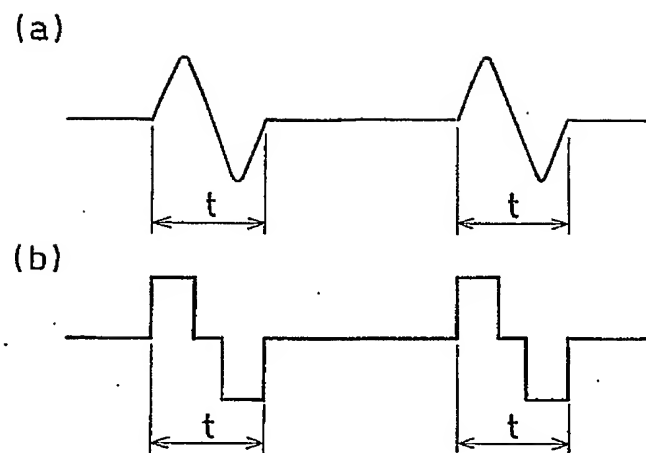


図17

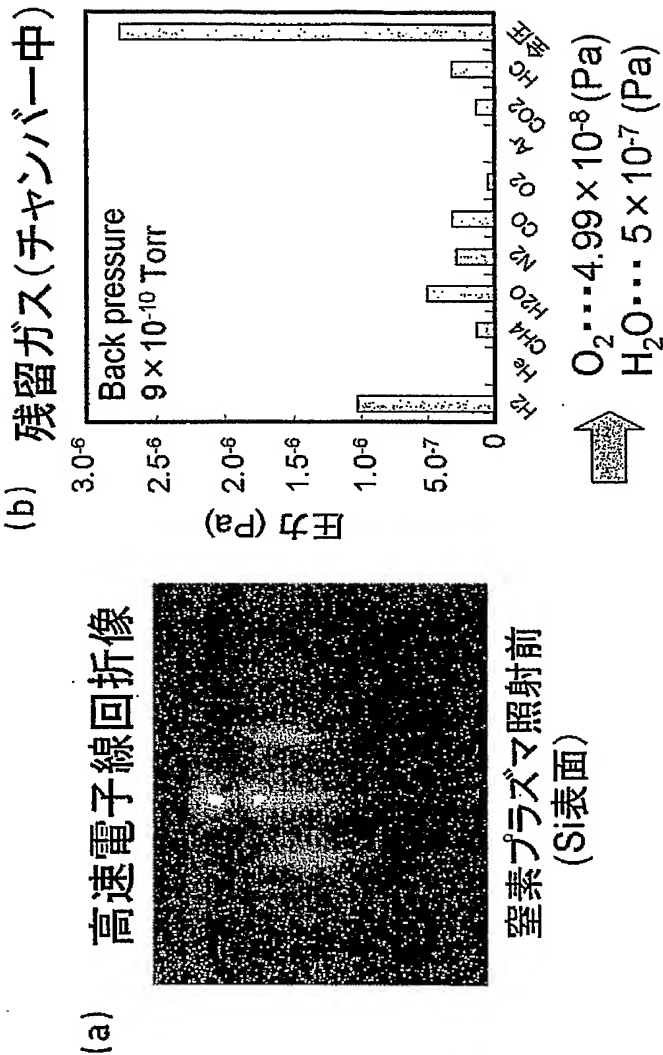


図18

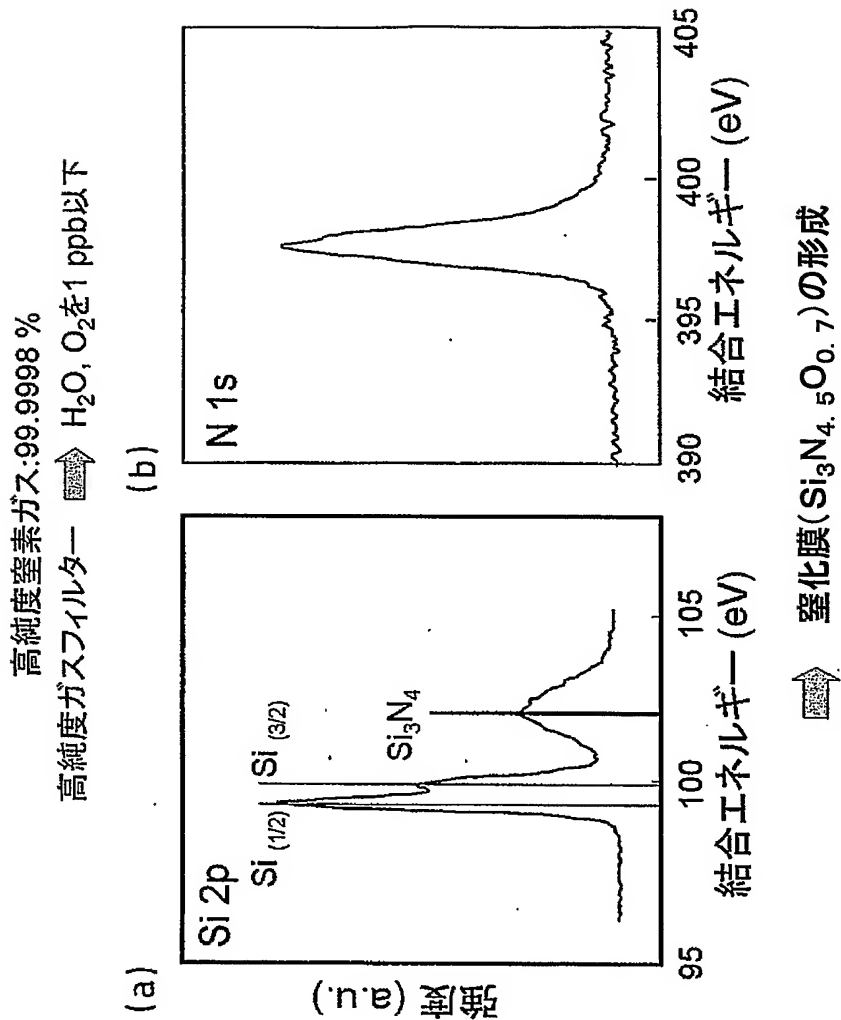


図19

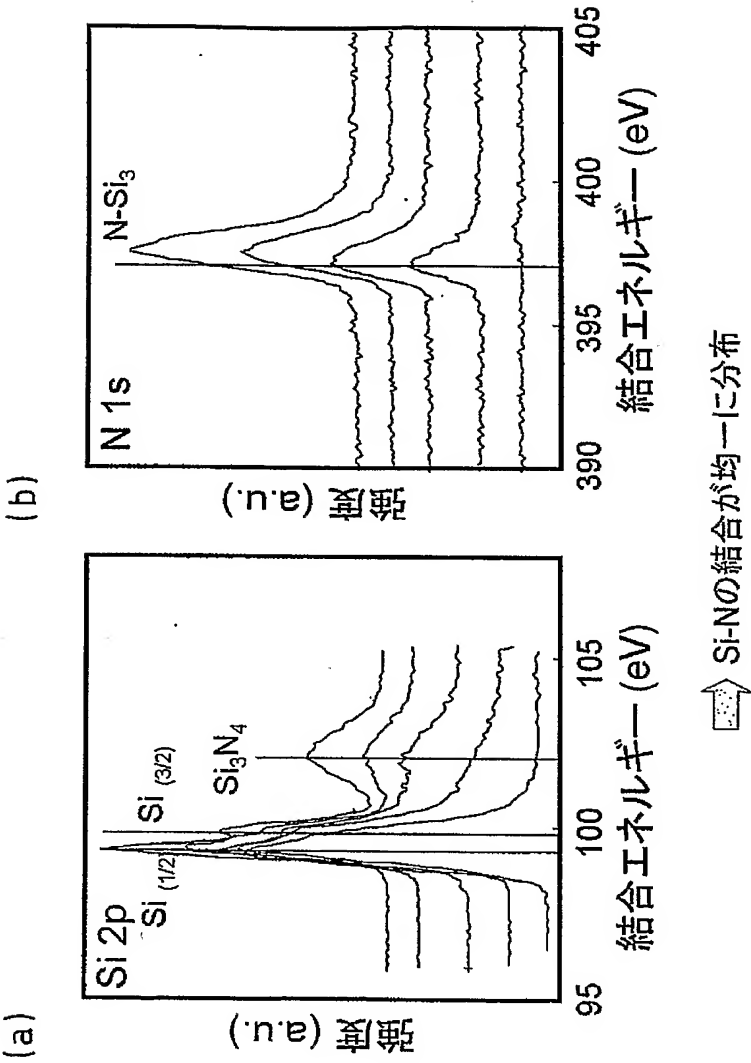


図20

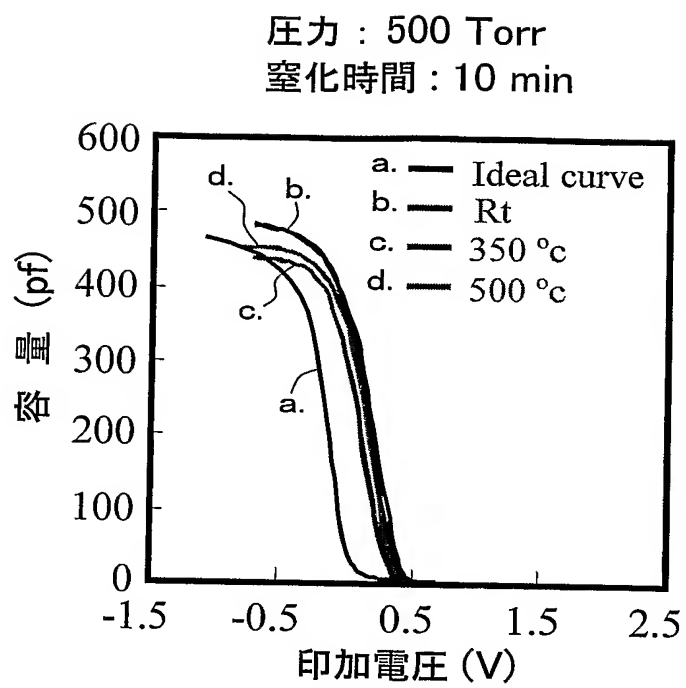


図21

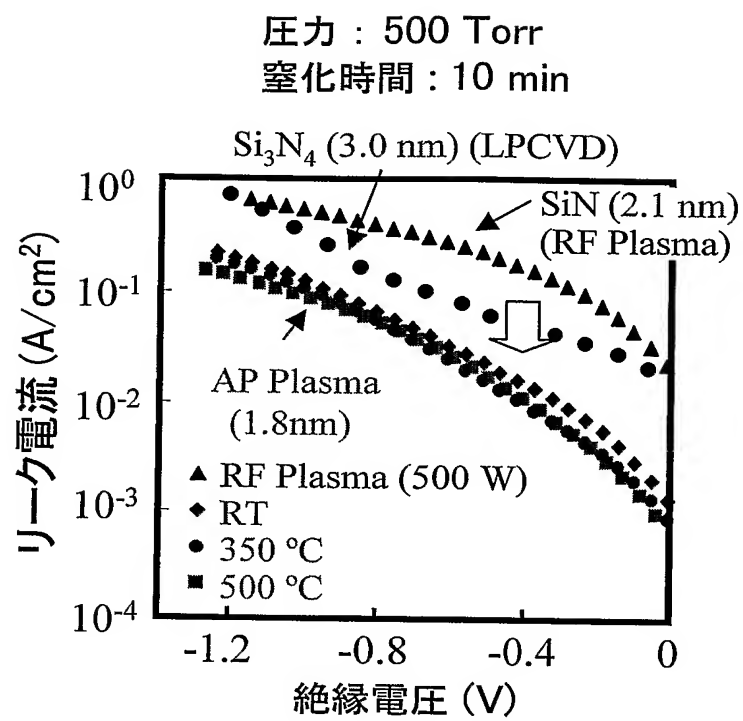


図22

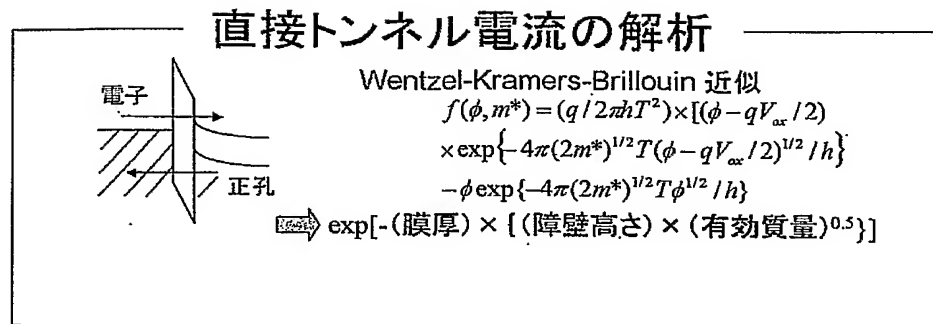


図23

圧力 : 500 Torr
窒化温度 : 350°C
窒化時間 : 10 min

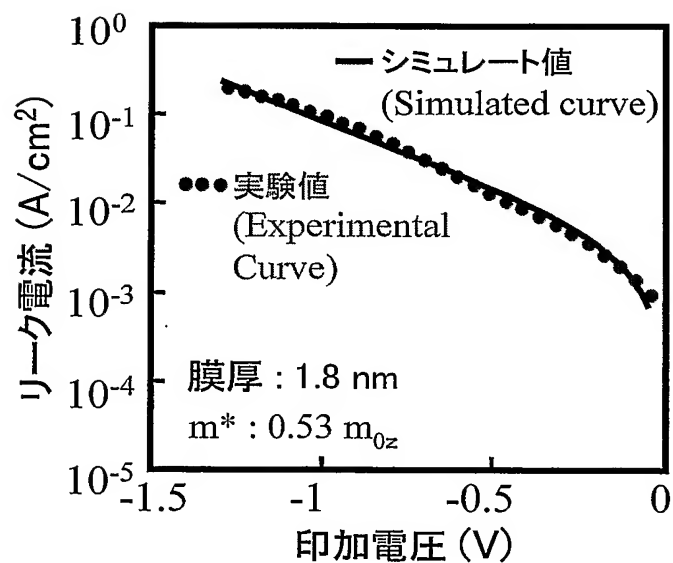


図24

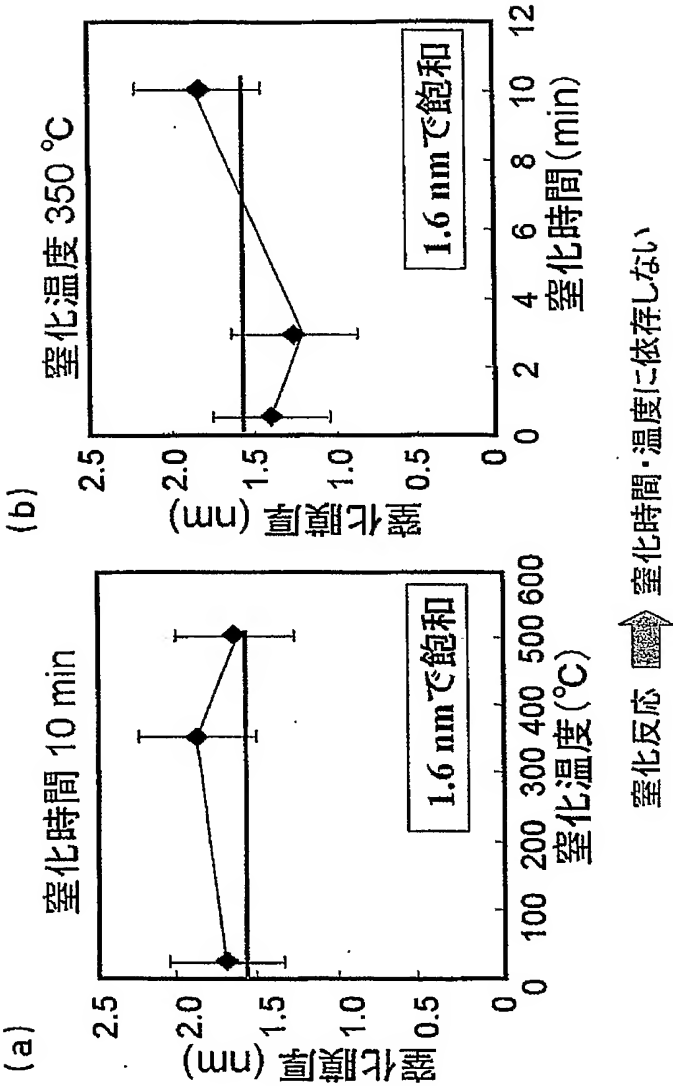


図25

窒化温度 : 350°C

窒化時間 : 10 min

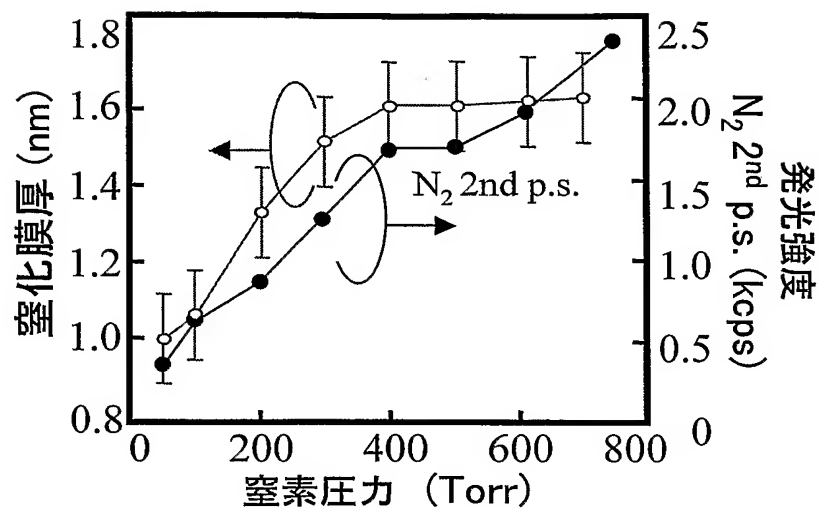


図26

窒化時間 : 10 min

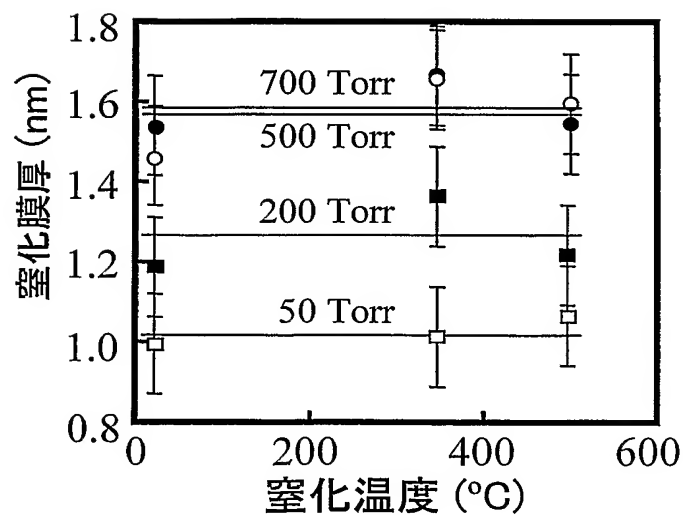


図27

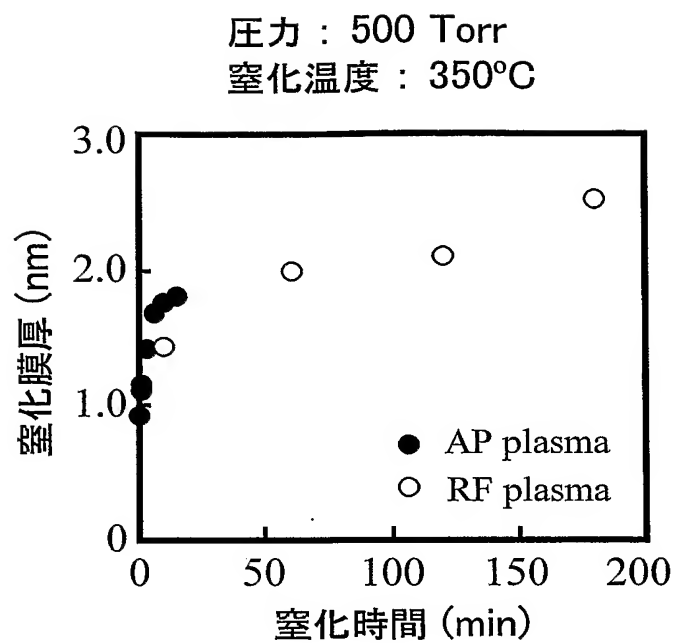


図28

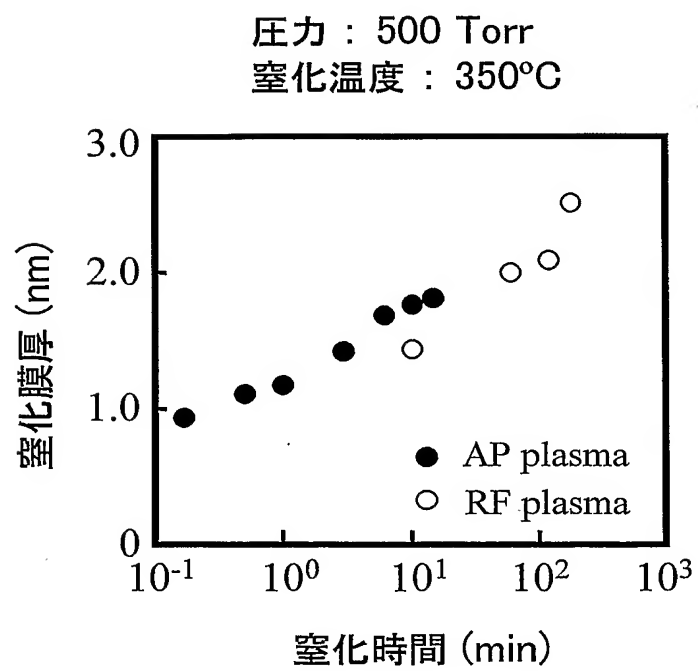


図29

常圧プラズマ(AP plasma) : 圧力: 500 Torr
窒化時間 : 10 min

RFプラズマ(RF plasma) : 圧力: 1×10^{-5} Torr
窒化時間 : 60 min

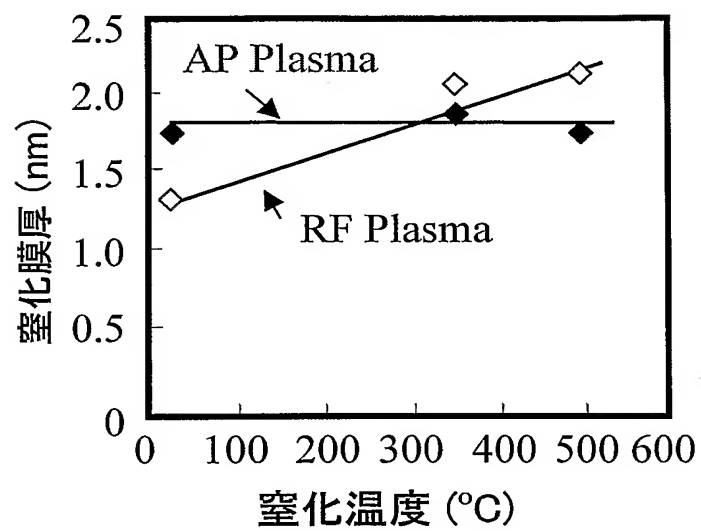


図30

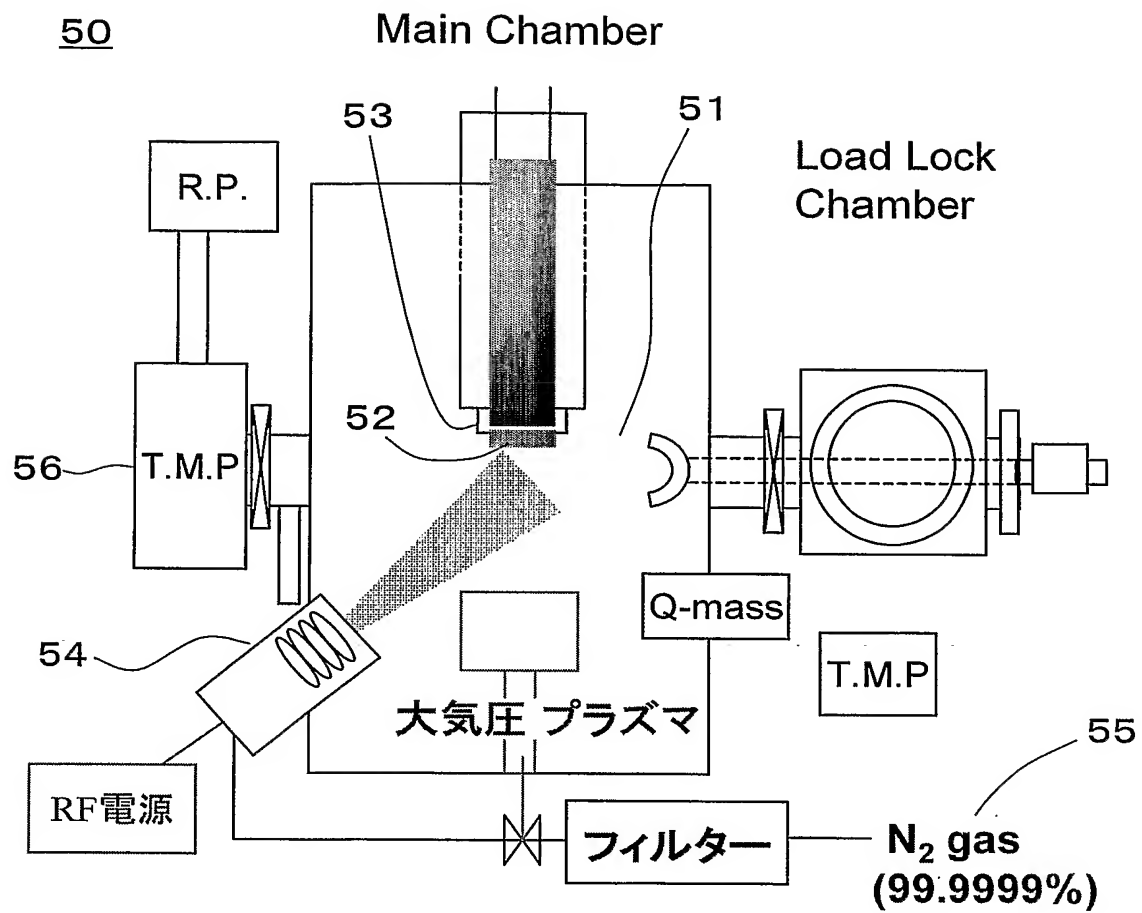


図31

.....	
基板	Si (111)
.....	
窒化温度	室温 ~ 500°C
.....	
RF プラズマ	
圧力	1.0×10^{-5} Torr
窒化時間	10分 ~ 180分
.....	
大気圧 プラズマ	
圧力	500 Torr
窒化時間	10秒 ~ 15分
.....	

図32

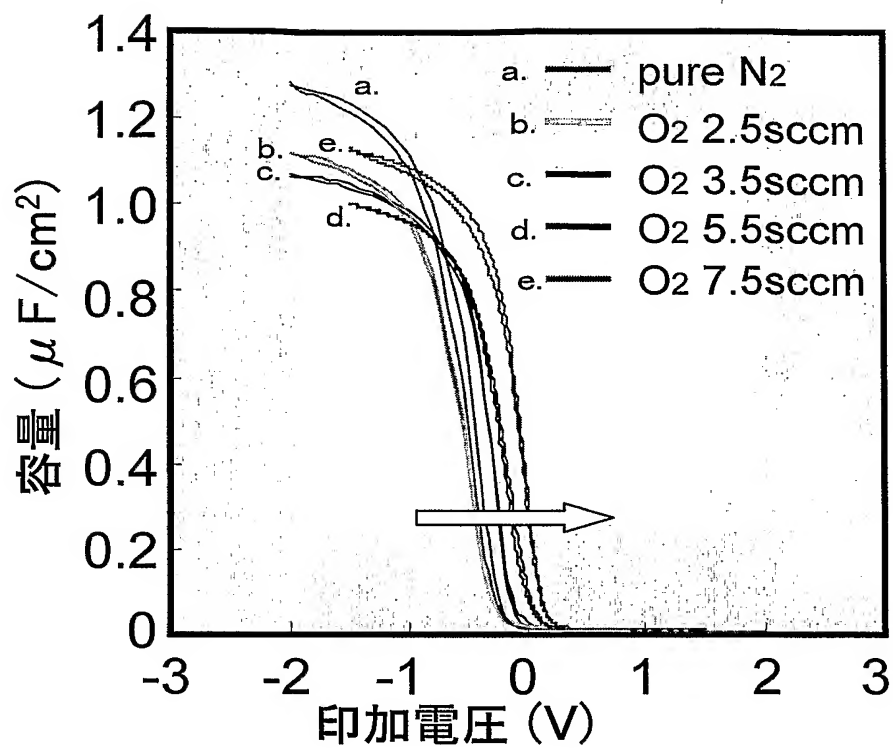


図33

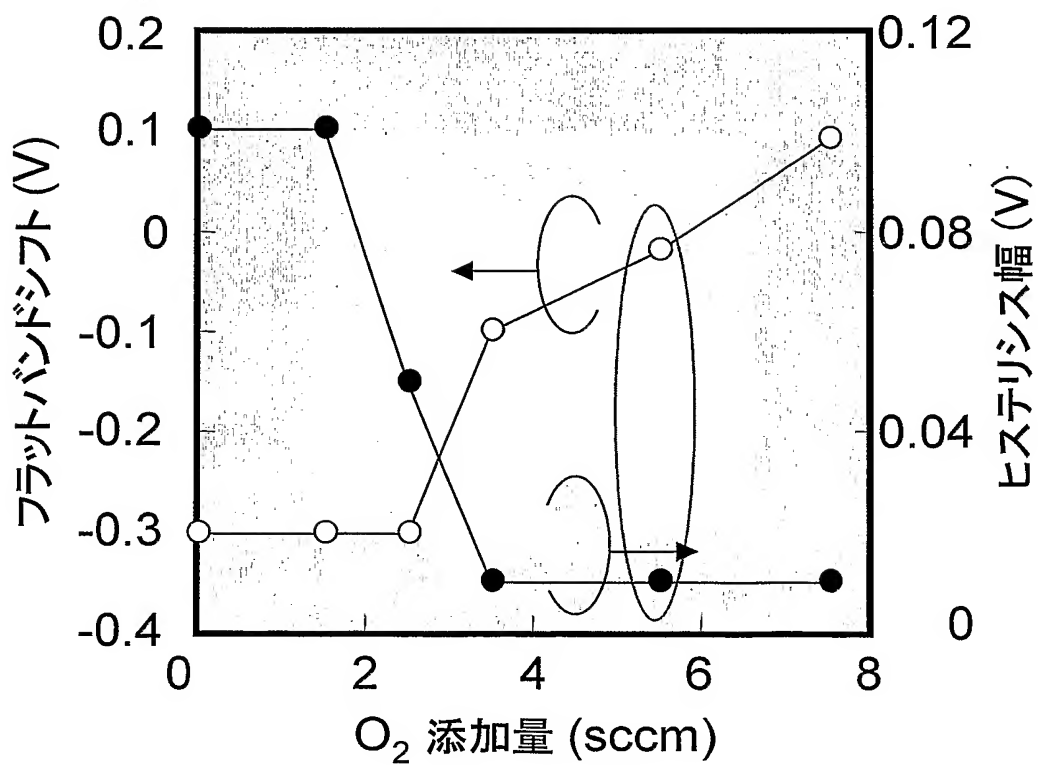
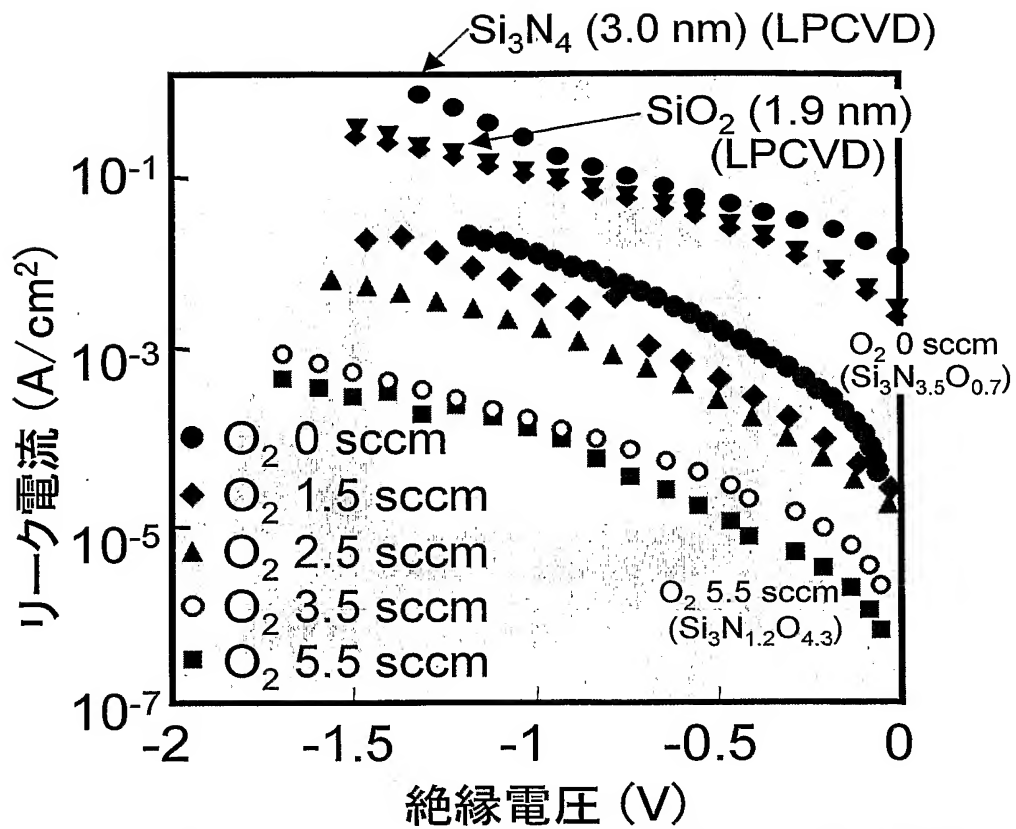


図34



Ref: K. Muraoka et al. J. Appl. Phys, 94, 2038

図35

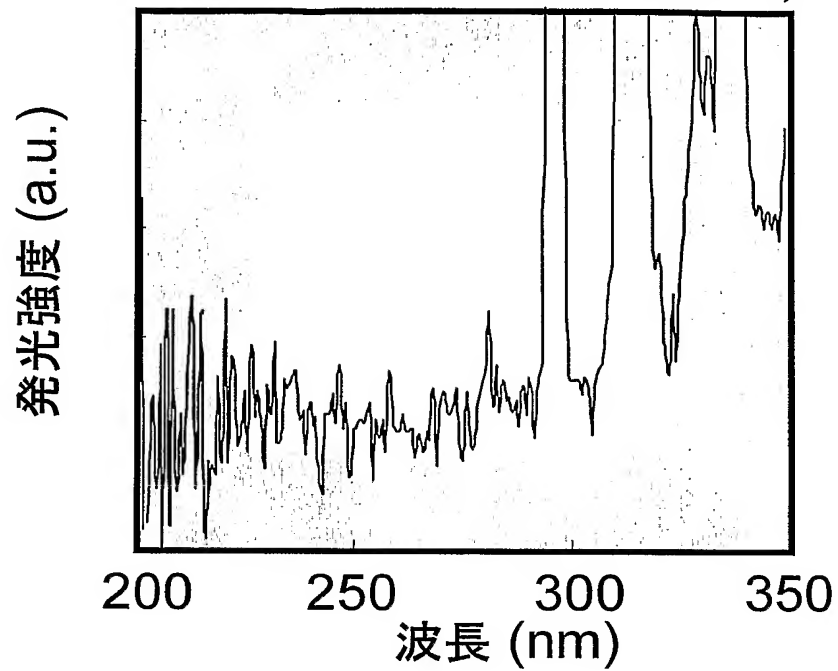
窒素ガス(酸素ガス無添加) N_2 (2nd p.s.)

図36

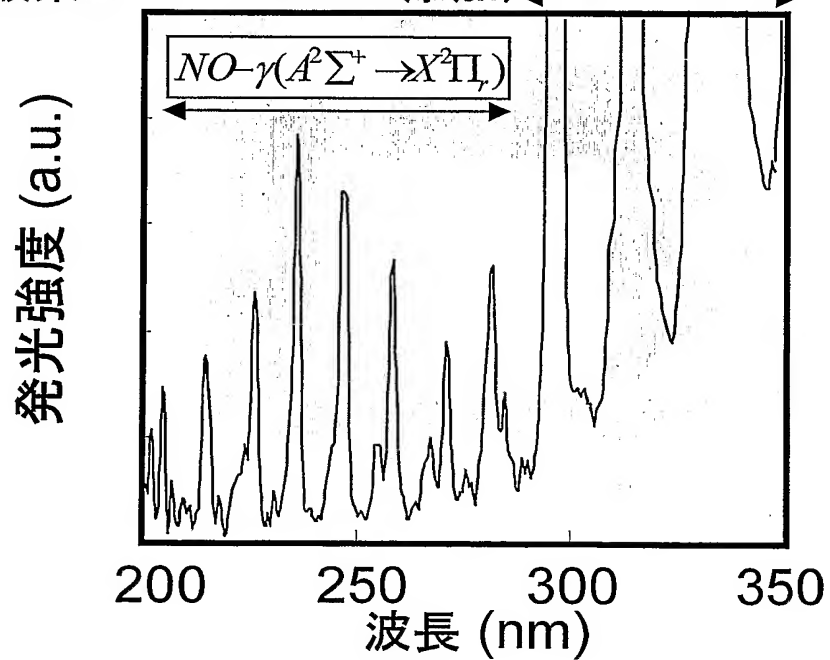
窒素ガス
(酸素ガス1.5sccm添加) N_2 (2nd p.s.)

図37

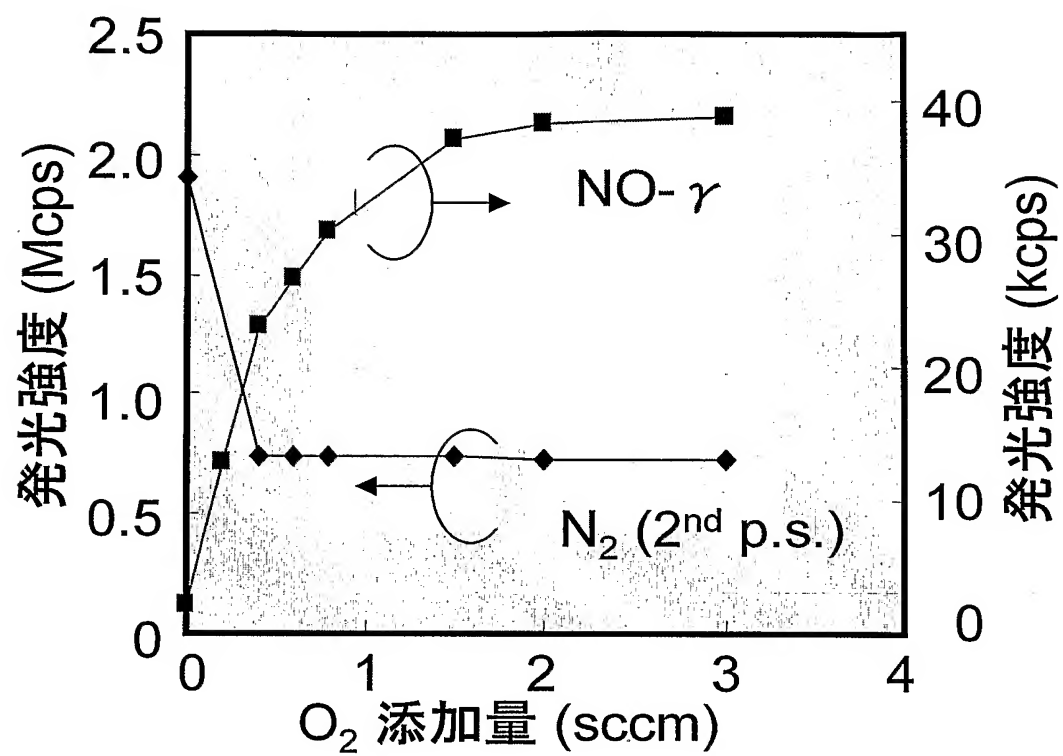
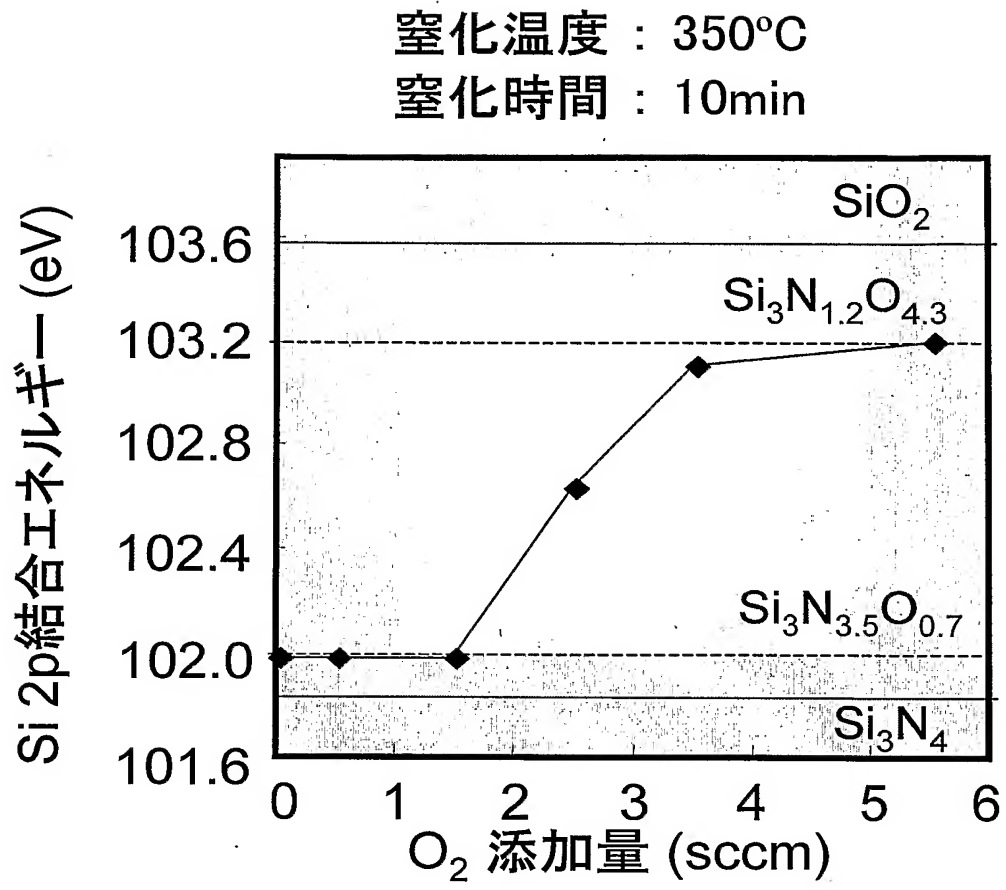


図38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01L21/318, 21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01L21/318, 21/31, 21/205, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-324795 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Full text (Family: none)	2, 4, 7, 9, 11, 13, 15, 17-18, 20, 22-23, 25, 26 <u>24</u> <u>1, 3, 5-6, 8,</u> <u>10, 12, 14, 16,</u> <u>19, 21</u>
<u>Y</u> <u>A</u>		
Y	JP 2003-203800 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Par. Nos. [0019] to [0020] (Family: none)	24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2005 (28.06.05)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-155370 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), Par. No. [0042] (Family: none)	14, 15
A	JP 2003-309117 A (Tadahiro OMI), 31 October, 2003 (31.10.03), Par. No. [0014] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/318, 21/31

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01L21/318, 21/31, 21/205, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-324795 A (積水化学工業株式会社) 2002. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	2, 4, 7, 9, 11, 13, 15, 17-18, 20, 22-23, 25, 26
<u>Y</u>		<u>24</u>
<u>A</u>		<u>1, 3, 5-6, 8, 10</u> <u>, 12, 14, 16, 19</u> <u>, 21</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 2005

国際調査報告の発送日

19. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)